

**Simultane Messung
von
thermodynamischen und elektrischen
Eigenschaften
des flüssigen Rubidiums
bis 2000 K und 400 bar**

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Hans-Peter Pfeifer
aus Bad Dürkheim

Marburg/Lahn 1977

**Simultane Messung
von
thermodynamischen und elektrischen
Eigenschaften
des flüssigen Rubidiums
bis 2000 K und 400 bar**

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
**Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

vorgelegt von
Hans-Peter Pfeifer
aus Bad Dürkheim

Marburg/Lahn 1977



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps- Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 29.7.1977
Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.1977
Berichtersteller: Prof. Dr. Friedrich Hensel
Mitberichtersteller: Prof. Dr. Heinz Bäßler



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

ZUSAMMENFASSUNG

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

2. MESSPRINZIP UND ÜBERSICHT ÜBER DIE APPARATUR

2.1 Elektrische Leitfähigkeit und absolute Thermokraft 5

2.2 Dichte 8

2.3 Probleme der Simultanmessung von Leitfähigkeit und Dichte 12

3. APPARATUR

3.1 Meßzelle 14

3.2 Heizungen und thermische Isolation 18

3.3 Balgteil 21

3.4 Dichtungen und Wärmeführung 25

3.5 Autoklav 29

3.6 Induktive Anzeige und Druckausgleich 34

3.7 Meßelektronik

3.7.1 Induktive Anzeige 36

3.7.2 Leitfähigkeitsmessung 38

4. MESSVERFAHREN

4.1 Vorbereitung der Messung und Füllen der Zelle 42

4.2 Dichte 46

4.3 Leitfähigkeit und Thermokraft 50

4.4 Grenze des Messbereichs 53

5. MESSERGEBNISSE UND VERGLEICH MIT ANDEREN AUTOREN 55

6. FEHLERDISKUSSION	66
7. DISKUSSION	
7.1 Zustandsgleichung	72
7.1.1 Herleitung einer semiempirischen Zustandsgleichung	72
7.1.2 Zusammenhang zwischen Zustands- gleichung und zwischenatomarer Wechselwirkung	81
7.1.3 "Entropiedruck" und Potential harter Kugeln	85
7.1.4 Binnendruck in Pseudopotential- rechnung	91
7.2 Elektrische Leitfähigkeit	102
LITERATURVERZEICHNIS	107
VERZEICHNIS DER LIEFERFIRMEN	112

ZUSAMMENFASSUNG

Zur simultanen Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, der absoluten Thermokraft und der Dichte von flüssigem Rubidium im gesamten Temperaturbereich des flüssigen Zustands bis nahe an den kritischen Punkt, der mit etwa 2100 K angegeben wird, und in einem Druckbereich von einigen hundert bar wurde eine neue Meßapparatur entwickelt, die auch für andere Alkalimetalle geeignet ist.

Dabei wurde ausgegangen von einem bereits bekannten Prinzip zur Leitfähigkeitsmessung hochkorrosiver Substanzen, für die kein geeignetes isolierendes Gefäßmaterial zur Verfügung steht. Es wird eine sehr dünnwandige Meßzelle aus einem hochtemperaturbeständigen Metall benutzt, die durch einen geeigneten Druckausgleich zwischen dem Inneren der Meßzelle und dem Gasdruck, der in einem Hochdruckautoklaven von außen auf sie wirkt, möglichst wenig einseitig druckbelastet gehalten wird.

Dieses Prinzip der Leitfähigkeitsmessung wurde mit einer simultanen und genauen Dichtemessung kombiniert. Die Masse des Rubidiums, das bei Aufheizen der Meßzelle auf Grund der thermischen Ausdehnung das Meßvolumen verläßt, wird durch Volumenbestimmung bei konstanter Temperatur gemessen. Da dieses Rubidiumvolumen nicht direkt nachgewiesen werden kann, strömt es in einen auf höchste Flexibilität konstruierten Balg aus Edelstahl, auf dessen anderer Seite sich Quecksilber befindet, dessen Höhenstandsänderung in einem außerhalb des Autoklaven befindlichen hochdruckfesten Steigrohr induktiv mit hoher Genauigkeit gemessen wird.

Der Meßbereich erstreckt sich von 300°C bis 1700°C bei Drucken bis 430 bar. Die gemessenen Dichten liegen zwischen $1,4\text{ g/cm}^3$ und $0,6\text{ g/cm}^3$, die Leitfähigkeiten zwischen $2,2 \cdot 10^4\text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $1,4 \cdot 10^3\text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, die Thermokraft zwischen -10 uV/K und -70 uV/K .

Die Meßgenauigkeit der PVT- Messung, vor allem die für die Bestimmung der Volumenkoeffizienten, beispielsweise der Kompressibilität, entscheidende Reproduzierbarkeit ist so gut, daß erstmals die Diskussion der Zustandsgleichung eines flüssigen Metalls nahezu im gesamten Temperaturbereich dieses Aggregatzustands möglich ist. Zu diesem Zweck wird eine semiempirische Zustandsgleichung hergeleitet, deren einzelne Beiträge einerseits mit dem Modell harter Kugeln, andererseits mit den Ergebnissen einer Pseudopotentialrechnung verglichen werden.

Die Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit, die wegen der simultanen Messung beider Größen mit besonders hoher Genauigkeit angegeben werden kann, wird im Vergleich zu einer gleichzeitig durchgeführten Messung des Strukturfaktors von flüssigem Rubidium kurz diskutiert.

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Kenntnis der PVT- Daten in einem weiten Temperatur- und Druckbereich ist von grundlegender Bedeutung für die Diskussion der Eigenschaften jeder Flüssigkeit. Im Prinzip ist es sogar möglich, Informationen über die Natur der zwischenatomaren Wechselwirkung zu erhalten, wenn man die Zustandsgleichung fluider Systeme mit ausreichender Genauigkeit kennt (L 1,2,3).

Trotz dieses allgemeinen Interesses an PVT- Daten und obwohl fast 80% der Elemente unter Normalbedingungen metallisch sind, sind von fluiden Metallen bisher nur sehr wenige Dichtemessungen bei erhöhten Drucken und Temperaturen bekannt (L 4,5,6 für Hg, 7 für Cs). Dies ist vom theoretischen Standpunkt her umso erstaunlicher, als gerade in fluiden Metallen interessante Effekte zu erwarten sind. Eine genügend große Expansion kann nämlich zu einem Wechsel vom metallischen zum nicht-metallischen Zustand führen (L 8,9,10). Dies hat notwendig zur Folge, daß die Natur der zwischenatomaren bzw. -molekularen Kräfte wechselt, nämlich von den weitreichenden interionischen Kräften, die für Metalle typisch sind und zu deren hohen Bindungsenergien führen, zu den Kräften kurzer Reichweite, wie sie zwischen neutralen Atomen und Molekülen wirken ("van der Waals- Kräfte", L 11).

Auch für den durch hohe elektrische Leitfähigkeit gekennzeichneten Bereich des Zustandsgebiets flüssiger Metalle sind genaue PVT- Daten von Interesse. Die freien Valenzelektronen, die die hohe Leitfähigkeit bewirken, kann man zusammen mit den Ionen als Zweikomponentensystem ansehen. Durch den Elektronensee wird das Potential der Ionen abgeschirmt. Da diese Abschirmung von der

Elektronendichte abhängt, kann man die Wechselwirkung der Metallionen nicht, wie bei einfachen nichtleitenden Flüssigkeiten, mit einem dichteunabhängigen Paarpotential beschreiben, sondern muß ein Potential zwischen "Pseudoatomen" einführen, das explizit von der Dichte abhängt. Im Rahmen dieser Pseudopotentialtheorie (L 12) wurden Verfahren entwickelt, die es erlauben, eine Reihe mit der Kohäsion zusammenhängender makroskopischer Eigenschaften flüssiger Metalle (z.B. Schmelzdruckkurve, Volumensprung beim Schmelzen, Kompressibilität, Spannungskoeffizient) näherungsweise zu berechnen (L 13,14,15). Eine Überprüfung dieser Methoden war aber bisher nur in der Nähe des Schmelzpunktes möglich, da entsprechende experimentelle Daten fehlten (L 13).

Zusätzlich hängen natürlich alle anderen Eigenschaften der Flüssigkeiten, wie z.B. elektrische und magnetische Größen, von der Dichte und der Temperatur ab. Messungen dieser Größen bei Sättigungsdruck (oder bei einem anderen konstanten Druck) erlauben aber nicht, den Einfluß der thermischen Expansion in den der Temperaturerhöhung und den der Dichteerniedrigung aufzutrennen, d.h. solche Messungen bieten keine experimentelle Möglichkeit, die Wirkung der thermischen Energieerhöhung und der Vergrößerung des interatomaren Abstandes zu unterscheiden.

Hierzu ist es nötig, PVT- Daten und die Größe X in einem größeren Druckbereich zu messen und dann graphisch oder unter Benutzung der Relationen

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$
$$\left(\frac{\partial X}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

die Einflüsse von Dichte- und Temperaturänderung zu trennen. Man braucht also die Koeffizienten der Zustands-

gleichung, nämlich den Spannungskoeffizienten $\gamma_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ und die Kompressibilität $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$.

Obwohl also aus verschiedenen Gründen ein erhebliches Interesse an PVT- Daten flüssiger Metalle besteht, gibt es, wie oben erwähnt, keine solchen Messungen ausreichend hoher Genauigkeit in einem den gesamten Temperaturbereich der Flüssigkeit bis nahe an den kritischen Punkt erfassenden Zustandsgebiet. Der Grund hierfür ist experimenteller Natur: Die kritischen Daten der Metalle sind alle sehr hoch. So wurde z.B. die kritische Temperatur des Eisens zu 10000 K abgeschätzt (L 8). Selbst bei den Alkalimetallen sind schon Temperaturen von fast 2000 K und Drucke von einigen hundert bar für solche Messungen nötig. Bei Quecksilber liegt der Temperaturbereich zwar etwas niedriger, es sind aber weit höhere Drucke notwendig (L 4,6).

Neben anderen mit diesen extremen Meßbedingungen verbundenen Schwierigkeiten stellt eine genaue, bei getrennten Messungen der Zustandsdaten und der Größe X vergleichbare Temperaturmessung ein erhebliches Problem dar. Dies ist nicht nur auf die Ungenauigkeit der verwendeten Thermoelemente zurückzuführen, sondern vor allem auf das prinzipielle Problem, daß bei sehr hohen Temperaturen und Drucken nahezu unvermeidlich erhebliche Temperaturgradienten vorhanden sind, so daß die Temperatur der Meßstelle oft nicht der Temperatur der Probe entspricht.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde eine simultane Messung der elektrischen Leitfähigkeit, der absoluten Thermokraft und der Dichte an der gleichen Probe durchgeführt. Dadurch ist nicht nur eine getrennte Untersuchung der Abhängigkeit der elektrischen Leit-

fähigkeit von der Temperatur und vom zwischenatomaren Abstand möglich, sondern die Leitfähigkeitsmessung kann möglicherweise auch bei späteren Messungen anderer Größen benutzt werden, um eine bessere Korrelation zwischen diesen Größen und der Dichte zu ermöglichen. Beispielsweise wird bei Messungen der Hallspannung die Leitfähigkeit ohnehin mitgemessen und bietet einen besseren Vergleichsmaßstab zur vorliegenden Dichtemessung als Druck und Temperatur.

Zusätzlich wurde in der vorliegenden Arbeit angestrebt, die PVT- Daten mit so hoher Genauigkeit zu messen, daß ein Vergleich mit statistisch- thermodynamischen Rechnungen möglich ist. Eine solche Rechnung gibt Hinweise auf mögliche zwischenatomare Potentiale, die die Natur der Wechselwirkung in fluiden Systemen charakterisieren.

2. MESSPRINZIP UND ÜBERSICHT ÜBER DIE APPARATUR

2.1 Elektrische Leitfähigkeit und absolute Thermokraft

Üblicherweise werden elektrische Eigenschaften von Flüssigkeiten in isolierenden Meßzellen gemessen. Aus früheren Arbeiten (L 16) ist allerdings bekannt, daß alle üblicherweise benutzten oxidkeramischen Isolationsmaterialien (Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2) bei Temperaturen über 1200°C mit Alkalimetallen reagieren und ihr Isolationsvermögen dadurch unkontrollierbar vermindert wird. Als neuartiges, hochtemperaturbeständiges Isolationsmaterial wird in den letzten Jahren heißgepreßtes oder gesintertes Bornitrid verwendet. Um die Verwendbarkeit dieses Materials in Kontakt mit Alkalimetallen bei sehr hohen Temperaturen zu prüfen, wurde ein Korrosionstest durchgeführt, bei dem eine Probe Bornitrid (H 1) in Kontakt mit Rubidium unter einem Druck von 50 bar auf 1900°C aufgeheizt und zwei Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten wurde. Es wurde gefunden, daß auch BN unter diesen Bedingungen mit Rubidium reagiert, seine äußere Form verändert und sein Isolationsvermögen weitgehend verliert.

Deshalb kann die Leitfähigkeit von Alkalimetallen bei sehr hohen Temperaturen nur mit dünnwandigen Meßzellen aus einem hochtemperaturbeständigen Metall gemessen werden, das von ihnen nicht angegriffen wird. Geeignet sind Molybdän, Wolfram und deren Legierungen mit Rhenium. Dieses Meßprinzip wurde von Freyland (L 17,18) für Leitfähigkeitsmessungen an Kalium entwickelt und später für Messungen an Cäsium (L 19) verwendet. Die Problematik dieser Leitfähigkeitsmessungen in elektrisch leitenden Meßzellen ist in diesen Arbeiten ausführlich dargestellt.

Daher soll hier nur soweit darauf eingegangen werden, wie dies zum Verständnis der besonderen Probleme, die sich bei simultan durchgeführten Dichtemessungen ergeben, notwendig ist.

Die elektrisch leitende Zellwand stellt einen Widerstand dar, der mit dem zu messenden Widerstand der Substanz parallel geschaltet ist. Der Wert dieses Parallelwiderstandes in Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich durch eine Widerstandsmessung der leeren Zelle (im folgenden kurz Leermessung genannt) ermitteln und durch eine Korrekturrechnung eliminieren. Der zusätzliche Fehlerbeitrag durch diese Korrektur ist gering, solange der Widerstand der leeren Zelle groß ist gegen den der Substanz. Da jedoch der spezifische Widerstand der Alkalimetalle mit zunehmender Temperatur schneller wächst als der der Zellmaterialien, kommt man für sehr hohe Temperaturen und niedrige Alkalimetalldichten in einen Bereich, in dem der Widerstand der Substanz größer wird als der der Zellwand. Dann ist der Rubidiumwiderstand aus der kleinen Differenz zweier großer Meßwerte (gefüllte Zelle, leere Zelle) zu bestimmen und die Meßgenauigkeit nimmt infolgedessen in diesem Bereich schnell ab.

Bei welcher spezifischen Leitfähigkeit diese Grenze der Leitfähigkeitsmessung erreicht wird, ist neben dem verwendeten Zellmaterial (Legierungen sind wegen des höheren spezifischen Widerstandes günstiger als reine Metalle) vor allem von der Dimensionierung der Meßzelle abhängig. Entscheidend ist das Verhältnis zwischen Querschnitt und Wandstärke, da durch dieses Verhältnis (bei gegebenen spezifischen Widerständen) das Verhältnis der absoluten Widerstände der Substanz und der

Zellwand bestimmt wird. Der Zellquerschnitt kann aber nicht beliebig groß gewählt werden. Die Begrenzung ergibt sich einerseits daraus, daß das Meßvolumen unter Druck (Dimensionierung des Autoklaven) auf eine sehr hohe und im ganzen Meßvolumen homogene Temperatur aufgeheizt werden soll. Andererseits wird der Querschnitt auch dadurch begrenzt, daß bei gegebener Länge der Meßzelle der absolute Wert des zu messenden Widerstandes mit zunehmendem Querschnitt abnimmt und eine genaue Messung extrem kleiner Widerstände ($< 100 \mu\Omega$) bei den notwendigen hohen Temperaturen und Drucken äußerst schwierig ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Zelldurchmesser zu ca. 1 cm gewählt. Um auch die bei den angestrebten niedrigen Dichten (ca. die halbe Schmelzpunktdichte) relativ niedrigen spezifischen Leitfähigkeiten mit guter Genauigkeit messen zu können, darf die Wandstärke bei diesem Durchmesser einige Zehntel Millimeter nicht überschreiten. Solche dünnwandigen Meßzellen können aber bei den hohen Meßtemperaturen nur noch sehr geringe Kräfte aufnehmen. Dies muß bei der Konstruktion der Dichtemeßapparatur berücksichtigt werden.

Der Widerstand der leeren und gefüllten Zelle wird durch Strom- Spannungsmessung in Vierpolschaltung bestimmt. Wegen des kleinen absoluten Wertes des zu messenden Widerstandes ist die Meßspannung sehr klein ($100 \mu V - 1 mV$). Um trotz der erheblichen Störspannungen, die bei den hohen Temperaturen besonders durch die die Zelle unmittelbar umgebenden elektrischen Widerstandsöfen bewirkt werden, eine genaue Messung zu ermöglichen, wird zur Spannungsmessung eine dem Problem angepaßte Meßschaltung verwendet. Es wird mit Wechselstrom gemessen und ein extrem schmalbandiger Meßverstärker

(Lock-In- Verstärker) eingesetzt, der praktisch nur auf die Meßfrequenz anspricht.

Die Thermokraft wird durch Spannungsmessung bei verschiedenen definierten Temperaturgradienten bestimmt (siehe L 18).

2.2 Dichte

Die zahlreichen Meßmethoden zur Bestimmung der PVT-Daten von Flüssigkeiten lassen sich in direkte und indirekte Methoden einteilen.

Indirekte Dichtebestimmungen an Alkalimetallen wurden beispielsweise durch Messung der Zählrate radioaktiver Alkalimetallisotope durchgeführt (L 7,20). Die Zählrate ist der Dichte der Substanz proportional, jedoch sind, insbesondere bei höheren Drucken durch die dann notwendigen dicken Autoklavenwände, große Korrekturen notwendig, so daß die Meßgenauigkeit relativ gering ist.

Ebenfalls als indirekte Methoden der Dichtebestimmung sind die verschiedenen Auftriebsverfahren anzusehen. Man kann beispielsweise mit Hilfe einer Waage den Auftrieb eines Körpers bekannter Dichte, der in die Flüssigkeit eintaucht, bestimmen. Dieses Verfahren wurde z.B. auch zur Bestimmung der Dichte von Rb bis 400 °C verwendet (L 21). Auch hier ist die Genauigkeit jedoch relativ gering, zudem ist das Verfahren aus technischen Gründen auf sehr hohe Temperaturen und Drucke kaum übertragbar.

Zur Dichtebestimmung an Quecksilber wurden auch Sinkkörper verwendet (L 22), die, wenn die Dichte der Flüssigkeit die des Körpers unterschreitet, auf den Boden der Meßzelle sinken. Dieses Verfahren ist sehr genau,

erfordert aber lange Meßzeiten, die bei sehr hohen Temperaturen wegen des Materialverschleißes schwer zu verwirklichen sind. Mit jedem Sinken ist außerdem nur eine Isochore zu messen.

Als direkte Methoden der PVT- Messung werden hier diejenigen bezeichnet, bei denen die Volumenänderung einer bestimmten Menge Substanz oder die Massenänderung des Inhalts eines bestimmten Volumens in Abhängigkeit von Druck und Temperatur beobachtet wird. Die direkten Meßmethoden wurden beide schon bei niedrigen Temperaturen zur Bestimmung der Dichte von Rubidium verwendet. Zur Anzeige des Höhenstandes von flüssigen Alkalimetallen in einem Gefäß bekannten Querschnitts wurden beispielsweise Molybdändrähte von verschiedener Länge benutzt, die in das Gefäß hineinragten, so daß eine elektrisch leitende Verbindung mit der Füllung hergestellt wurde, wenn die Füllung die Höhe eines der Drähte erreichte (L 23). Diese Methode erlaubt keine kontinuierliche Messung. Außerdem kann sie nur funktionieren, solange die Dichte der Flüssigkeit und des Gases in dem Behälter sich wesentlich unterscheiden.

Ebenfalls nur diskontinuierliche Messungen sind mit Pyknometern möglich. Bei Temperaturen bis etwa 900°C und Sättigungsdruck wurde die Dichte von Rb nach dieser Methode relativ genau bestimmt (L 24).

Die für diese Arbeit verwendete Methode der Dichtemessung wird im folgenden anhand der Abbildung 1 beschrieben, die in nichtmaßstäblicher Darstellung eine Übersicht des prinzipiellen Aufbaus der Apparatur zeigt.

Im oberen Teil des Autoklaven befindet sich die Meßzelle. Sie ist von zwei elektrischen Widerstandsöfen

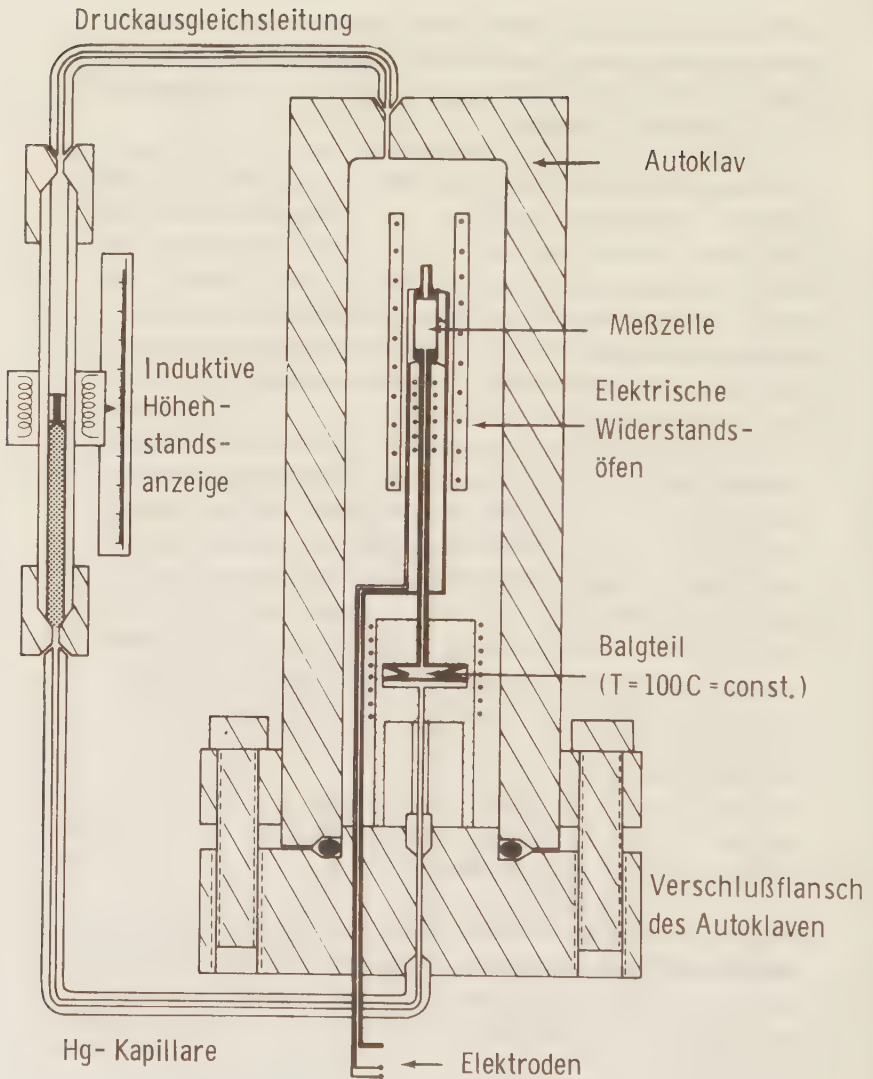


Abb.1: Übersicht über
die Apparatur

umgeben, mit denen eine weitgehend homogene Temperaturverteilung im Bereich der eigentlichen Meßstrecke erzeugt werden kann. Am oberen und unteren Ende der Meßstrecke sind Elektroden angebracht, die isoliert aus dem Autoklaven herausgeführt werden. Mit ihnen werden die Temperatur und die an der Zelle anliegende Spannung gemessen und der Meßstrom zugeführt.

Erhöht man bei konstantem Druck die Temperatur in der vollständig gefüllten Zelle, so dehnt sich das Rb aus und fließt durch eine Kapillare in den Balgteil, der auf 100 °C thermostatiert ist. Darin befindet sich ein Balg aus Edelstahl, dessen der Zelle zugewandte Seite ebenfalls vollständig mit Rb gefüllt ist. Der Hohlraum auf der anderen Seite des Balgs ist mit Quecksilber gefüllt. Wenn ein bestimmtes Volumen Rb in den Balg strömt, wird auf der anderen Seite ein entsprechendes Volumen Hg aus dem Balg verdrängt und fließt durch eine Kapillare aus dem Autoklaven heraus in ein druckfestes Steigrohr. Die Höhe der Hg-Säule wird über eine induktive Höhenstandsanzeige gemessen. Aus der gemessenen Höhenstandsänderung wird die Volumenänderung im Balg, daraus bei bekannter Dichte bei 100 °C die Massenänderung in der Meßzelle und somit bei bekanntem Zellvolumen die Dichteänderung bestimmt.

Eine direkte Anzeige des Höhenstandes des Rb kommt, insbesondere wegen dessen chemischer Korrosivität und seiner hohen, nicht sehr gut bekannten Kompressibilität, nicht in Betracht. Der Balg als trennendes Element ist also notwendig. Die Meßzelle und die Rubidiumseite des Balgteils bilden ein abgeschlossenes Volumen, das nach dem Füllen, das außerhalb des Autoklaven erfolgt, verschlossen wird. Dadurch ist eine Verunreinigung des Rb während der Messung ausgeschlossen.

Über eine Hochdruckkapillare ist der obere Teil des Autoklaven mit der induktiven Höhenstandsanzeige verbunden. Über den Balg erfolgt der Druckausgleich, so daß innerhalb und außerhalb der Meßzelle etwa gleicher Druck herrscht und die Zelle nahezu keiner Druckbelastung unterliegt.

2.3 Probleme der Simultanmessung von Leitfähigkeit und Dichte

Das gewählte Verfahren für die Dichtemessung ist direkt und im Prinzip einfach. Seine Genauigkeit ist aber wesentlich durch die "Totvolumina" bestimmt, die auf dem Weg zwischen Zelle und Höhenstandsanzeige unvermeidlich vorhanden sind. Dabei kommt dem Volumen, das in der Bohrung der die Zelle und den Balg verbindenden Kapillare eingeschlossen ist, eine besondere Bedeutung zu, weil entlang dieser Strecke ein steiler und nur ungenau bekannter Temperaturgradient vorliegt. Deshalb sollte diese Bohrung so eng wie möglich sein. Dadurch ergibt sich aber möglicherweise ein merklicher Strömungswiderstand, der zu einer Druckbelastung der wegen der Leitfähigkeitsmessung notwendig dünnwandigen Meßzelle führt. Hinzu kommt die begrenzte Flexibilität des Edelstahlbalgs. Wegen der chemischen Aggressivität der Alkalimetalle ist die Verwendung eines Trennbalgs aus gummielastischem Material ausgeschlossen. Daher muß ein Metallbalg verwendet werden, obwohl dadurch eine etwas größere Druckbelastung der Zelle in Kauf genommen werden muß.

Für eine genaue Dichtemessung muß andererseits das Volumen der Meßzelle unbedingt konstant bleiben. Daraus folgt, daß bei gegebener Materialfestigkeit der Durchmesser nicht so groß, vor allem aber die Wandstärke

nicht so klein sein darf, daß sich das Zellvolumen durch die Druckbelastung ändern kann. Es besteht also ein Gegensatz zwischen den Forderungen, die für eine genaue Dichtemessung zu erfüllen sind, und der für eine genaue Leitfähigkeitsmessung notwendigen Dünnwandigkeit der Meßzelle. Die Zelldimensionierung ist folglich so zu optimieren, daß die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessung und der Dichtemessung gleichzeitig der gestellten Aufgabe entspricht. Dies wird dadurch erreicht, daß einerseits der Balg so ausgewählt und eingebaut wird, daß sich eine möglichst geringe Druckbelastung der Zelle ergibt und andererseits die Genauigkeit der Widerstandsmessung soweit verbessert wird, daß eine Zelle von nicht zu geringer Wandstärke verwendet werden kann.

3. APPARATUR

3.1 Meßzelle

Abb.2 zeigt maßstäblich den experimentellen Aufbau im Inneren des Autoklaven. In der Achse des Autoklaven befindet sich in dessen oberem Teil die Meßzelle. Sie besteht aus drei durch Elektronenstrahlschweißung verbundenen Teilen: Einer dünnwandigen zylindrischen Hülse, einem oberen Verschußteil und dem Zellschaft, der die Zelle nach unten abschließt und der mit einer Bohrung versehen ist, durch die das flüssige Rb zu- und abfließen kann.

Der Zellschaft ist 100mm lang und hat im unteren Teil einen äußeren Durchmesser von 4 mm, weiter oben ist er 5 mm stark. Ganz oben erweitert er sich auf den Außendurchmesser der Hülse. Die Hülse wird auf den Zellschaft vor dem Schweißen gut passend aufgesteckt. Zu diesem Zweck hat er einen Absatz, der auf eine Länge von 2 mm genau passend zum Innendurchmesser der Hülse abgedreht ist. Einen entsprechenden Absatz hat auch der obere Verschußteil, dessen Gesamthöhe etwa 10 mm beträgt.

Die Hülse, die die Wand des eigentlichen Meßvolumens bildet, ist insgesamt 29 mm hoch. Davon überlappen je 2 mm mit den entsprechenden Absätzen des Verschußteils und des Zellschafts, so daß sich eine Meßraumlänge von 25 mm ergibt.

Die axiale Bohrung des Zellschafts hat einen Durchmesser von 1,5 mm. Um das Totvolumen in der Bohrung zu verkleinern, ist sie nahezu vollständig mit einem genau passenden Füllstab aus Molybdän ausgefüllt, der mit einer kleinen Längsnut versehen ist, durch die das Rb

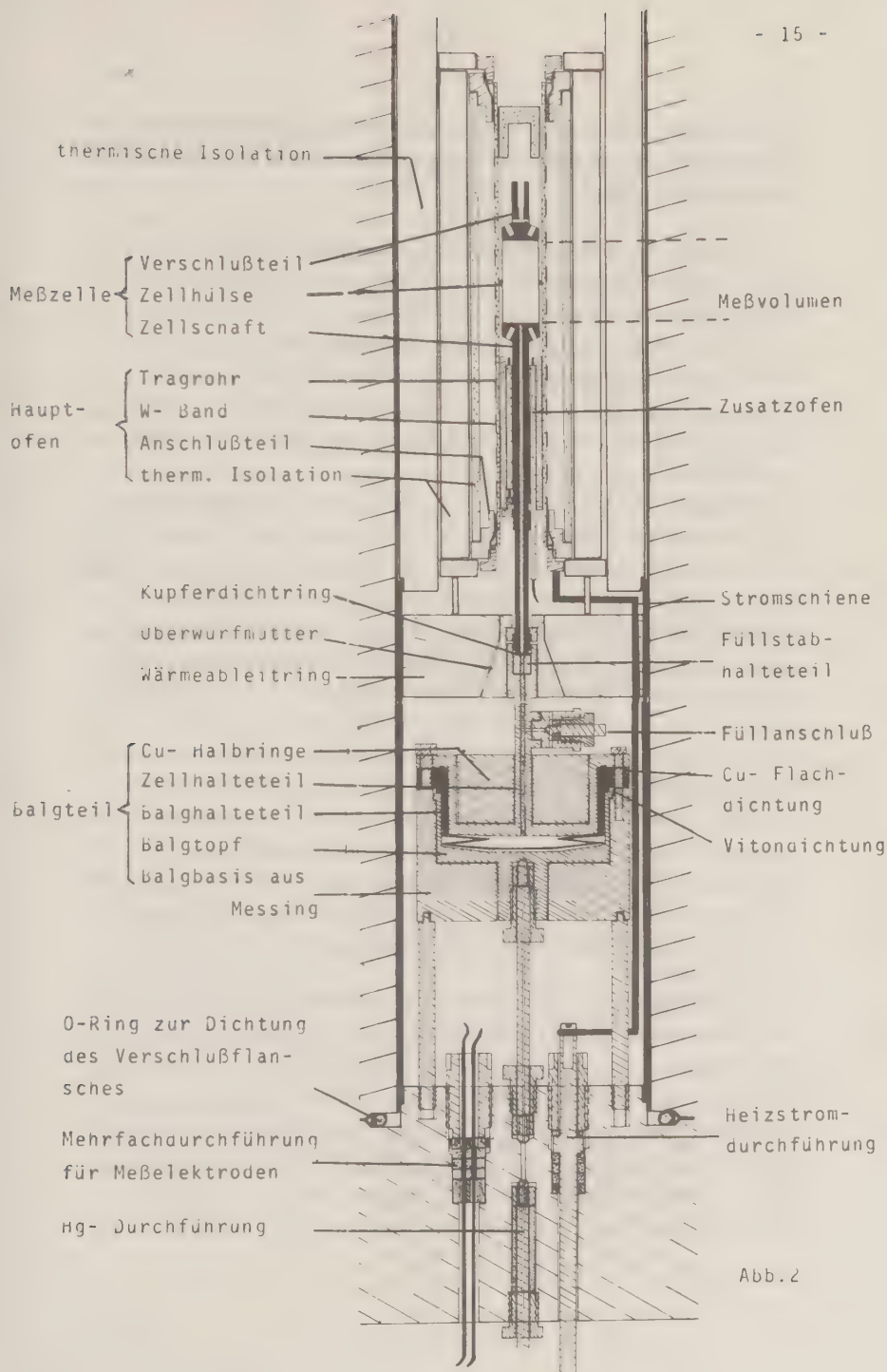


Abb. 2

fließt. Das verbleibende Totvolumen in dem Ringspalt zwischen Füllstab und Wand der Bohrung und in der Nut beträgt $23 \pm 7 \text{ mm}^3$.

Es wurden zwei verschiedene Zelltypen verwendet, die sich im wesentlichen durch das für die Hülse verwendete Material und durch ihren Durchmesser unterscheiden:

1. Für die Messungen bis 1500°C wurden Zellen mit Hülse aus vakuumgeschmolzenen Molybdän (H 2) verwendet. Sie haben einen Außendurchmesser von $10,5 \text{ mm}$, eine Wandstärke von $0,15 - 0,20 \text{ mm}$ und ein Meßvolumen von $2,16 \text{ cm}^3$.
2. Messungen bei Temperaturen über 1500°C wurden durch die Verwendung einer Molybdän- 43% Rhenium Legierung (H 3) für den dünnwandigen Teil der Meßzelle ermöglicht. Dieses Material zeichnet sich gegenüber reinem Molybdän durch höhere Festigkeit, vor allem im rekristallisierten Zustand, und einen höheren spezifischen Widerstand aus. Gegenüber Wolfram und seinen Legierungen ist es besser zu schweißen und leichter zu bearbeiten. Der Außendurchmesser der Molybdän- Rhenium Hülse beträgt $9,7 \text{ mm}$, die Wandstärke ca. $0,2 \text{ mm}$ und das resultierende Zellvolumen $1,85 \text{ cm}^3$. Diese Meßzelle wird im folgenden insgesamt als Molybdän- Rhenium Zelle bezeichnet, obwohl der Schaft, der Verschlußteil und die Befestigungsschrauben der Elektroden wie bei den Molybdänzellen aus gesintertem Molybdän (H 3) hergestellt sind.

An der Meßzelle sind 7 Elektroden angeschraubt, die der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung nicht dargestellt sind. Der Meßstrom wird über ein $0,3 \text{ mm}$ starken Molybdändraht zugeführt, der am oberen Verschlußteil der Zelle mit einer zentralen Schraube aus Molybdän befestigt wird. Die Zelle ist durch ihren Schaft mit der Masse des Autoklaven verbunden, über die der Meßstrom abfließt. Die Elektroden für die

Spannungsmessung müssen ebenso wie die Kontaktstelle der für die Temperaturmessung verwendeten Thermoelemente möglichst nahe an der Meßsubstanz angeordnet sein. Zu diesem Zweck sind die Molybdänzellen mit je zwei schrägen Doppelbohrungen am Verschlußteil und am Schaft versehen. Das Ende dieser Bohrlöcher von 2,6 mm Durchmesser ist nur etwa 0,6 mm von der Substanz im Inneren der Zelle entfernt. Jeweils eines der Bohrlöcher dieser Doppelbohrungen ist mit einem Gewinde versehen, in das eine kleine Befestigungsschraube aus Molybdän eingeschraubt werden kann. Der Abstand der mit dieser Konstruktion befestigten Spannungselektroden und Thermoelemente (Wolfram/ 3% Rhenium - Wolfram/ 25% Rhenium) von der Meßsubstanz beträgt also nur etwa 0,6 mm und ist reproduzierbar fixiert. Dies ist vor allem für die Temperaturmessung wichtig, da bei Messungen unter hohem Druck und bei sehr hoher Temperatur stets mit großen Temperaturgradienten gerechnet werden muß.

Die beschriebene Elektrodenbefestigung hat jedoch den Nachteil, daß die kleinen Befestigungsschrauben nach Temperaturbelastung meist nicht mehr entfernt werden können. Beschädigte Elektroden sind daher nur sehr schwer auszuwechseln. Deshalb werden die Elektroden an der Molybdän- Rhenium Zelle mit einer robusteren Zentralmutter festgeklemmt. Dadurch liegt der Abstand zur Substanz hier zwar bei 3,5 mm, dies ist jedoch bei den Temperaturen, für die diese Zelle vorwiegend vorgesehen war, von geringerer Bedeutung, da die hier überwiegende Strahlungswärmeübertragung für besseren Temperaturausgleich sorgt. Auch für die Leitfähigkeitsmessung ist dieser Fehlereinfluß bei den hohen Temperaturen von geringerer Bedeutung.

Alle Elektroden werden mit Ein- oder Zweilochkapillaren aus Aluminiumoxid isoliert und zwischen Ofen und Zelle durch entsprechende Aussparungen in den dieses Volumen ausfüllenden keramischen Teil nach unten geführt. Am Balgteil vorbei führen die Drähte zu den unter dem Balgteil befindlichen Schraubanschlüssen für die Vierfachdurchführungen im Autoklavenboden. Alle Thermo-
drähte bestehen einschließlich der Autoklavendurchführungen durchgehend aus einem Material. Außerhalb des Autoklaven erfolgt dann bei den Wolfram- Rhenium-Thermoelementen ein Übergang auf Fe- Cu-Ausgleichsleitungen.

3.2 Heizungen und thermische Isolation

Die Meßzelle ist von zwei elektrischen Widerstandsöfen umgeben. Für den Hauptofen wird ein 0,05 mm starkes Wolframband von 10 mm Breite und ca. 40 cm Länge verwendet. Dieses wird spiralförmig auf ein isolierendes Ofenträgerrohr von 1 mm Wandstärke und 14 cm Länge gewickelt, dessen Innendurchmesser wenig größer ist als der Außendurchmesser der Zelle. Das Band wird mit Anschlußteilen aus Molybdän an beiden Enden des Rohres fixiert. Diese Anschlußteile haben konische Ringsektoren, die durch eine Zentralschraube verschoben werden und das Band gegen das Ofenrohr festklemmen. Diese Klemmbefestigung sorgt für einen guten elektrischen Kontakt zwischen Band und Anschlußteil. Über ein System von Stäben und Stromschienen wird der elektrische Anschluß an die Stromdurchführungen hergestellt, die im Boden des Autoklaven vorhanden sind. (In der Abbildung ist nur eine solche Verbindung dargestellt).

Für die Messungen bis 1500 °C wurde hochreines Al_2O_3 als Material für das Ofenrohr verwendet. Für die Meßreihen mit der Molybdän- Rhenium Zelle wurde dagegen

gesintertes Bornitrid (H 4) eingesetzt. Dieses Material isoliert auch bei sehr hohen Temperaturen noch gut, hat aber den Nachteil, daß es aus der Luft unter Bildung von Boroxid Wasser aufnimmt (L 25). Bei hohen Temperaturen wird das Boroxid wieder ausgeschwitzt. Dadurch können sich berührende Teile zusammenbacken und Korrosionsschäden auftreten. Ausführliche Tests haben ergeben, daß diese Erscheinung vermieden werden kann, wenn man die Bornitridteile mindestens zwei Stunden lang bei 1300 C im Hochvakuum ausglüht. Damit dabei keine Sprünge im Material auftreten, darf die Wandstärke ca. 3 mm nicht übersteigen. Die Teile müssen danach ständig trocken gelagert werden.

Ofenrohr, wolframband und Anschlußteile sind von einem System von Zylinderrohren und Abschlußdeckeln aus oxidkeramischen Materialien umgeben, die der thermischen Isolation dienen. Die Zwischenräume zwischen den Rohren sind mit pulverförmigem BN, Al_2O_3 und ZrO_2 ausgefüllt, um Konvektion zu verhindern. Aus dem gleichen Grund ist das Tragrohr mit einem Verschlußstopfen aus Bornitrid versehen, der es nach oben nahezu gasdicht abschließt. Der gesamte Hauptofen kann einschließlich dieser Isolationskeramik im zusammengebauten Zustand über die Zelle gesteckt und, z.B. für Reparaturen, wieder abgenommen werden.

Der Zusatzofen umgibt den Zellschaft unmittelbar unterhalb des Meßvolumens. Er besteht aus 0,6 mm starkem Molybdän-HT-Draht (H 3) und ist mit Al_2O_3 -Rohren entsprechenden Durchmessers elektrisch isoliert. Die Stromzuführung erfolgt ähnlich wie beim Hauptofen, wobei der Masseanschluß beider Öfen gemeinsam, aber vom Autoklaven elektrisch isoliert ist.

Die elektrischen Daten des Haupt(Zusatz-)ofens sind: Maximalbelastbarkeit 1200 W (150 W), maximale verwendete Stromstärke 45 A (20 A), maximale verwendete Leistung 450 W (100 W).

Die Heizleistung der beiden Öfen wird mit pid- Reglern geregelt. Dabei ist das Thermoelement am oberen Ende der Zelle mit dem Regler (H 5) des Hauptofens verbunden, während die untere Zelltemperatur über einen zweiten Regler (H 6) vom Zusatzofen bestimmt wird. Ohne Zusatzofen wäre die untere Zelltemperatur unter hohem Druck wegen der starken Konvektion stets erheblich niedriger als die obere. Der Regler für den Zusatzofen arbeitet mit Impulsgruppensteuerung des zur Heizung verwendeten Wechselstroms. Da dabei stets im Nulldurchgang des Sinus geschaltet wird, sind die Störungen, die von dem Heizstrom ausgehen, relativ gering. Dagegen wird der Heizstrom des Hauptofens mit Phasenanschnitt gesteuert, weil die Impulsgruppensteuerung bei 50 Hz für diese schnelle Heizung zu träge ist.

Zwischen der Außenseite des Hauptofens und der Autoklavenwand ist eine weitere thermische Isolation vorhanden, die in der Zeichnung nur schematisch dargestellt ist. Auch der Raum über der Zelle ist praktisch vollständig mit thermisch isolierendem Material ausgefüllt.

3.3 Balgteil

Der Balgteil der Apparatur besteht im wesentlichen aus dem Trennbalg in einem geeigneten Gehäuse, der Zuführung für das Rubidium, der Ableitung für das Quecksilber und Einrichtungen zur Erzeugung und Überwachung einer konstanten Temperatur.

Die Konstruktion muß vor allem drei Forderungen erfüllen:

1. Der Balg muß so flexibel wie möglich sein, um die Druckbelastung der Zelle gering zu halten.
2. Das Volumen im Balgteil ist während der Messung auf der einen Seite mit Rb, auf der anderen Seite mit Hg vollständig gefüllt. beide werden durch Druckänderungen komprimiert und die resultierende Volumenänderung muß entsprechend der Kompressibilität der beiden Metalle korrigiert werden. Um diese Korrektur klein zu halten, muß das Totvolumen im Balg, d.h. der Teil des Balgvolumens, der bei der Balgbewegung im Gegensatz zum Nutzvolumen unverändert bleibt, vor allem auf der Rb-Seite, so klein wie möglich sein. (Die Hg-Kompressibilität ist wesentlich kleiner und genauer bekannt.)
3. Die Temperatur im Balgteil muß im gesamten Volumen für beide Metalle gleich und nach Möglichkeit zeitlich konstant sein. Sonst muß sie als Funktion der Zeit gemessen werden. Sie muß so hoch sein, daß das Rb auch unter Druck jederzeit flüssig bleibt. Deshalb wurde eine Temperatur von 100°C gewählt.

Die erste Bedingung wäre, wie schon weiter oben erwähnt, mit einem gummielastischen Balg am besten zu erfüllen. Alle entsprechenden Materialien (Tetrafluoräthylen, Silikongummi) werden jedoch bei 100°C von Rb angegriffen. Für Metallbälge besonders hoher Flexibili-

tät wird meist eine Zinnbronzelegierung verwendet. Diese ist zwar bei mäßigen Temperaturen gegen Rb, nicht jedoch gegen Hg beständig.

Als Material für den Balg wurde daher ein Edelstahl (Stoff Nr. 1.4571) gewählt, der gegen beide Metalle in reiner Form sehr gut beständig ist. Aus diesem Material werden sogenannte Wellmembranbälge hergestellt (H 7), die sich durch besonders gute Flexibilität auszeichnen. Diese Bälge werden z.B. in Manometern zur Messung kleiner Druckdifferenzen verwendet. Sie werden also schon durch sehr kleine Differenzdrucke gedehnt oder zusammengedrückt. Diese Eigenschaft basiert im wesentlichen auf zwei Konstruktionsmerkmalen: Zum einen haben sie einen relativ großen Durchmesser und zweitens werden sie, statt durch wellenförmige Verformung aus gezogenem Rohr aus einzelnen Ringmembranen hergestellt, die abwechselnd an ihren äußeren und inneren Rändern zusammengeschweißt sind.

Der verwendete Balg ist in Abb. 2a mit dem zugehörigen Halteteil, an das er angeschweißt ist, dargestellt.

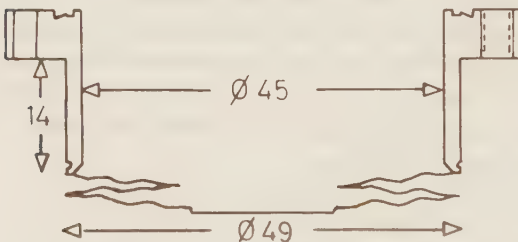


Abb.2a: Edelstahlbalg mit Halteteil

Dieser Balg hat bei den in der Zeichnung angegebenen Maßen (in mm) eine wirksame Querschnittsfläche von 11 cm^2 . Er muß deshalb nur um etwa 2 mm gestreckt oder gestaucht werden, um sein Volumen um den Betrag des Volumens der Meßzelle zu ändern. Die dazu notwendige Kraft beträgt 5,2 kp ("Federrate" 2,6 kp/mm). Daraus resultiert bei der angegebenen Fläche eine Druckbelastung der Zelle von maximal 0,5 bar. Um diesen Wert weiter zu reduzieren, wird der Balg beim Füllen der Zelle mechanisch vorgespannt (gestaucht, s. Kap. 4.1). Die maximale Druckbelastung der Zelle beträgt dadurch etwa 0,25 bar.

Dieses befriedigende Ergebnis wird dadurch erkauft, daß ein Balg von, im Verhältnis zur maximalen Volumenaufnahme, ungewöhnlich großem Durchmesser verwendet wird. Dies muß bei der Konstruktion des Autoklaven berücksichtigt werden. Vor allem muß aber das Balggehäuse, das auf der einen Seite des Balgs das Rb- Volumen und auf der anderen Seite das Hg- Volumen begrenzt, so konstruiert sein, daß das Totvolumen möglichst klein ist. Dies wird noch dadurch erschwert, daß das Halteteil des Balgs aus schweißtechnischen Gründen eine Mindesthöhe von 14 mm haben muß. Durch diese Bedingungen wird die Formgebung des Zellhalteteils, das die obere Hälfte des Balggehäuses bildet und die Verbindung zur Zelle herstellt, bestimmt. Das Totvolumen auf der Rb- Seite beträgt ca. 2 cm^3 . Die untere Hälfte des Balggehäuses wird als Balgtopf bezeichnet. Das durch sie begrenzte Hg- Volumen liegt bei 5 cm^3 .

Zellhalteteil, Balghalteteil und Balgtopf sind wie der Balg aus Edelstahl hergestellt. Um im Balgbereich eine gute Wärmeverteilung zu erreichen, sind diese Teile, die die Wärme relativ schlecht leiten, dünnwandig ausgeführt. Sie werden von entsprechend geformten massiven

Teilen aus Kupfer bzw. Messing großflächig berührt.

Die Balgbasis ist auf ihrem Umfang mit einer elektrischen Widerstandsheizung versehen. Ihre untere Fläche ist mit thermisch isolierendem Material beschichtet. Zwei Chromel- Alumel- Thermoelemente sind zur Temperaturkontrolle nahe beim Zentrum und am äußeren Rand des Balgs vorgesehen. Sie werden durch entsprechende Bohrungen der Balgbasis geführt und in den Balgtopf eingeschraubt, um einen guten Wärmekontakt zu erreichen. Die Heizung wird über das äußere Thermoelement mit einem pid-Regler geregelt. Die Schwankungen der Balgtemperatur betragen maximal $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Die Differenz der beiden Temperaturanzeigen, die mit demselben Instrument durch Umschalten registriert werden, liegt bei maximal $0,5^{\circ}\text{C}$.

Der Balgteil ist mit drei Füßen auf dem Flansch des Autoklaven befestigt. Diese Füße sind relativ hoch (ca. 7 cm), um unter dem Balg genügend Platz zu lassen für die Durchführungen der MeBelektroden und der Starkstromleitungen. Hier müssen beim Aufbau der Anordnung die Verbindungen zwischen den von der Zelle kommenden Leitungen und den Durchführungen durch geeignete Schraubverbindungen hergestellt werden.

Über dem eigentlichen Balgteil wird die Zelle mit einer konisch geformten Überwurfmutter an dem Zellhalteteil befestigt und mit einer Kupferringdichtung abgedichtet. Unter der Dichtung sitzt das Füllstabhalteteil, in das sowohl der erwähnte Füllstab eingeschraubt ist, der das Volumen im Zellschaft verkleinert, als auch ein weiterer, nach unten gerichteter Füllstab, der zur Verkleinerung des Volumens in der Kapillare des Zellhalteteils dient. Auf der Überwurfmutter sitzt ein 4 cm starker Wärmeableitring aus Kupfer. Der Hauptofen steht mit einem Dreibein auf diesem Kupferring.

Seitlich an der Kapillare des Zellhalteteils befindet sich der Anschluß zum Füllen der Zelle und des Balgs, der während der Messung mit einem Blindstopfen verschlossen ist.

3.4 Dichtungen und Wärmeführung

Die Konstruktion der Dichtungen und die Kontrolle der Wärmeflüsse erfordern bei einer Dichtemessapparatur der vorliegenden Art besonderes Augenmerk.

Wegen der Vielzahl der Bauelemente, durch die das Rb bzw. das Hg von der Zelle bis zur induktiven Höhenstandsanzeige geführt wird, sind zahlreiche Dichtungen notwendig. Würde eine dieser Dichtungen auch nur geringfügig undicht, so könnte an dieser Stelle flüssiges Metall austreten, was die Messung auch bei Mengen von einigen Kubikmillimetern sofort verfälschen würde. Außerdem könnte Gas in die Meßstrecke eindringen.

Die Quecksilber führenden Teile außerhalb des Autoklaven sind serienmäßige Hochdruckbauteile (H 8,9), deren Dichtungen bei sorgfältigem Einbau die gestellten Anforderungen erfüllen.

Die im Autoklaven befindlichen Teile stehen, im Gegensatz zu den äußeren, unter allseitigem Druck. Der innere Hg- bzw. Rb- Druck entspricht durch den über die induktive Anzeige erfolgenden Druckausgleich nahezu genau dem äußeren Argondruck. Die Erfahrung hat gezeigt, daß gerade unter allseitigem Druck die Konstruktion von Dichtungen gewisse Schwierigkeiten macht. Außerdem sind diese Dichtungen, im Gegensatz zu den äußeren, erheblichen Temperaturschwankungen ausgesetzt.

Die Verbindung zwischen Zelle und Zellhalteteil wird durch einen Kupferdichtring von 5 mm Außendurchmesser und 1x1 mm Querschnitt gedichtet. Die Dichtfläche am Zellschaft ist konisch geformt. Die Überwurfmutter, mit der diese Dichtung angezogen wird, hat ein 10 mm-Gewinde, über das eine ausreichende Kraft auf die Dichtung ausgeübt werden kann.

Besonders problematisch ist die Dichtung der beiden Übergänge im Balgteil, da hier auf einem Umfang von etwa 16 cm Länge gedichtet werden muß. Auf der Rb- Seite, also zwischen Zellhalteteil und Balghalteteil, wird ein Flachdichtring aus Kupfer von 2 mm Breite und ca. 1,2 mm Stärke benutzt. Die Dichtflächen der beiden Edelstahlteile sind zu schrägen Schneiden ausgebildet. Ähnliche Dichtungen werden in der Vakuumtechnik benutzt. Die Anpresskraft für diese Dichtung wird von acht hochfesten M4- Schrauben übertragen (Bruchlast insgesamt >3000 kp).

Für die quecksilberseitige Dichtung kann im Gegensatz zur Rb- Seite ein gummielastisches Material eingesetzt werden, das der Temperatur von 100 °C standhält (Cu würde andererseits von Hg angegriffen). Es wird ein O- Ring aus Viton von 2 mm Schnurstärke verwendet. Durch den hohen allseitigen Druck wird der relativ kompressible O- Ring insgesamt in seinem Querschnitt verkleinert. Dies würde bei Anwendung des üblichen Einbauschemas für O- Ring-Dichtungen zu Undichtigkeiten führen. Deshalb wird der O- Ring hier von vier Stützringen mit deltaförmigem Querschnitt nach allen Seiten gestützt und durch acht M2,6- Schrauben so stark komprimiert, daß sein Innendruck größer wird als der höchste Außendruck bei der Messung.

Die Dichtstellen an der Kapillare zwischen Balgteil und Autoklavenflansch sowie am Einfüllstutzen haben einen sehr kleinen Querschnitt. Hier können daher Dichtungen verwendet werden, die den für Hochdruckkapillaren üblichen Metall- Konusdichtungen sehr ähnlich sind.

Die erreichbare Meßgenauigkeit ist unter anderem stark von der Temperaturverteilung und - kontrolle in den einzelnen Baugruppen abhängig.

Erste bedingung ist eine möglichst homogene Temperatur im Bereich der eigentlichen Meßstrecke. Durch die Regelung der Ofen wird zwar sichergestellt, daß die Temperatur am unteren und am oberen Ende der Meßstrecke im Rahmen der Meßgenauigkeit der Thermoelemente übereinstimmt, die Temperatur in der Mitte könnte jedoch davon abweichen. Um dies überprüfen zu können, sind die Molybdänzellen mit einer dritten Temperaturmeßstelle in der Mitte der Meßstrecke versehen. Die Hülse ist zu diesem Zweck in ihrer Mitte, wie aus Abb.2 zu ersehen ist, verstärkt. Diese Verstärkung von 1x1 mm ist mit Einschnitten versehen, an denen ein Thermodraht aus Wolfram- 25% Rhenium festgeklemmt werden kann. Mit hilfe dieses Drahtes kann man die Temperaturdifferenz zwischen der Zellmitte und dem oberen bzw. unteren Ende der Zelle bestimmen, indem man die Spannungsdifferenzen zwischen den entsprechenden Thermodrähten aus Wolfram- 25% Rhenium mißt. Um diese Differenzspannungen in Temperaturen umzurechnen, benutzt man die experimentell bestimmte Thermokraft (Kap. 4.3). Diese Messung ergab, daß die mittlere Temperatur bei einem typischen Druck von 150 bar stets nach oben gegenüber den gleich hoch eingestellten Temperaturen an den Enden der Zelle abweicht. Der maximale Betrag dieser Abweichung lag bei 1500 °C bei etwa 20 °C für die gefüllte Zelle. Bei leerer Zelle wurde fast die gleiche Differenz

schon bei 1100°C registriert. Diese Werte stellen sicher eine Überschätzung der tatsächlichen Nichtlinearität des Temperaturgradienten dar. Der mittlere Temperaturmeßpunkt ist nämlich unvermeidlich näher am Ofen und damit wärmer als die äußeren. Trotzdem können Nichtlinearitäten in der Größenordnung von $10 - 15^{\circ}\text{C}$ entlang der Meßstrecke nicht ausgeschlossen werden.

Die Isolationskeramik in der Umgebung der Zelle wurde sorgfältig so konstruiert, daß die Wärmeableitung und Konvektion in der Umgebung der Zelle möglichst gering ist. Dies findet seinen Niederschlag in der für die Größe der Zelle relativ geringen Gesamtheizleistung von maximal etwa 500 Watt. Daß trotzdem Gradienten der genannten Größe möglich sind, unterstreicht nur die Probleme der Temperaturmessung und -kontrolle bei derartigen Hochtemperaturexperimenten, die ein wesentlicher Grund für die Planung der vorliegenden Simultanmessung sind.

Auf die Bedeutung der Temperaturkonstanz und -homogenität im Balgbereich wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt hingewiesen. Hier soll deshalb nur noch auf die Kontrolle des Wärmestroms von der Zelle zum Balg eingegangen werden. Der Temperaturgradient entlang des Zellschafts sollte aus mehreren Gründen so steil wie möglich verlaufen. Erstens darf die Dichtung am Ende der Zelle nicht wesentlich heißer als 300°C werden, da Rb bei höheren Temperaturen mit Kupfer reagieren könnte (L 26). Zweitens soll dem Balg so wenig Wärme wie möglich von der Zelle kommend zentral zugeführt werden, damit die Temperaturhomogenität in radialer Richtung im Balg nicht gestört wird. Drittens schließlich ist ein steiler Gradientenverlauf über die Länge des Zellschafts wichtig, weil der weitgehend unbekannte Dichteverlauf des im

Schaft befindlichen Rubidiums ein wesentlicher Beitrag des Meßfehlers ist. Bei relativ niedrigen Temperaturen (bis ca. 1000°C) ist der Ausdehnungskoeffizient des Rubidiums relativ gering (s.Kap. 7.1.1) und in erster Näherung konstant, während er bei hohen Temperaturen ($>1400^{\circ}\text{C}$) stark anwächst. Es ist also erstrebenswert, das Rb im Zellschaft möglichst schnell auf eine Temperatur von maximal ca. 1000°C abzukühlen, weil unterhalb dieser Temperatur die erforderlichen Korrekturen kleiner sind.

Die am Zellschaft, ca. 5 mm unterhalb des Zusatzofens herrschende Temperatur wurde bei einem späteren Experiment mit der Apparatur dieser Arbeit (L 27) mit einem zusätzlichen Thermoelement gemessen. Sie lag bei Zelltemperaturen bis 1700°C stets unter 1100°C . Die Maximaltemperatur im Bereich der Zelldichtung läßt sich aus der Anzeige eines in der Nähe angebrachten Thermoelements zu ca. 250°C abschätzen.

3.5 Autoklav

Der bisher beschriebene Teil der Apparatur wird in einem Autoklaven aufgebaut, der folgende Anforderungen erfüllen muß:

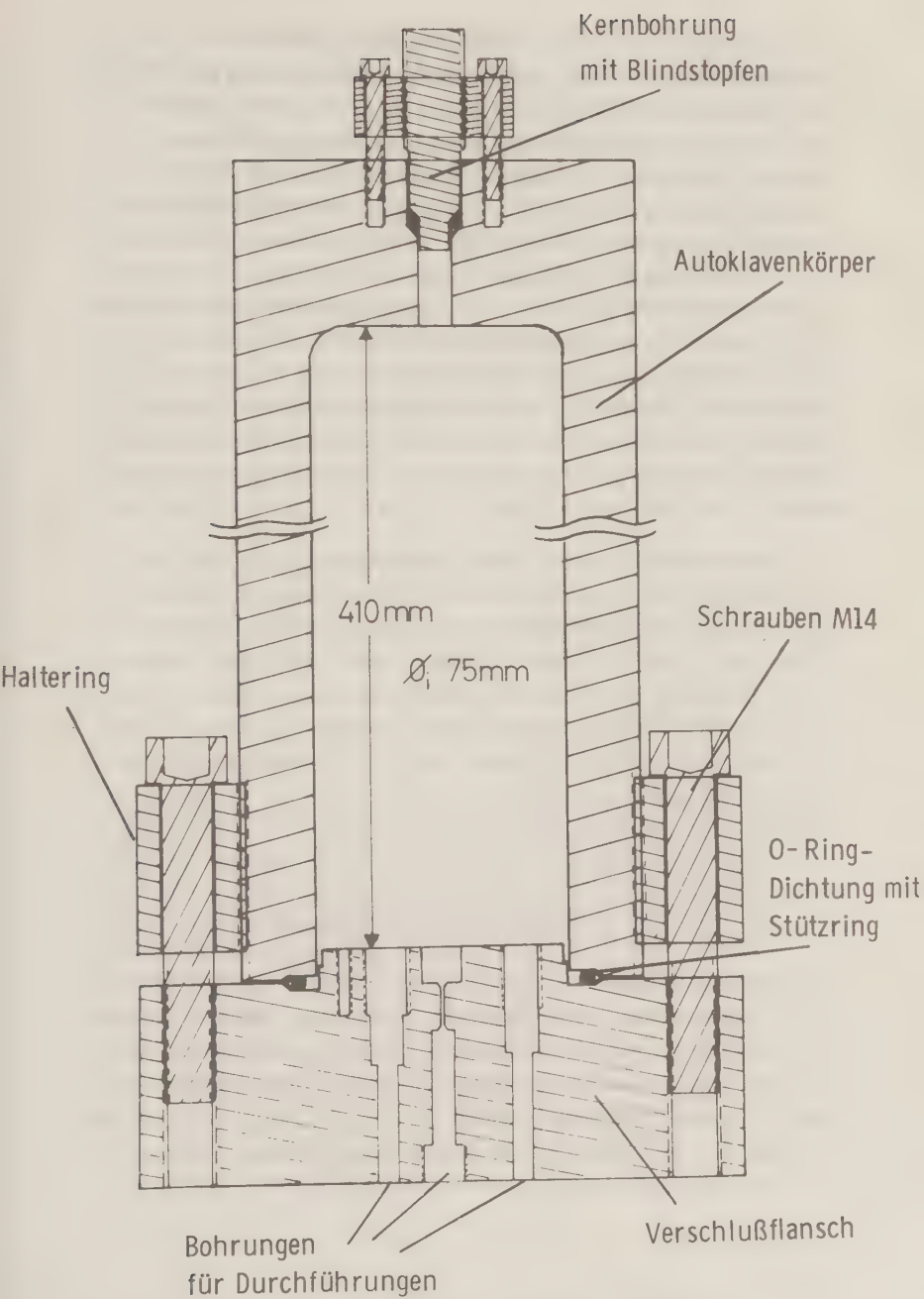
1. Großes Innenvolumen entsprechend den Abmessungen des Innenaufbaus (Innendurchmesser 75 mm, Höhe mindestens 400 mm)
2. Druckfestigkeit möglichst 2000 bar (wegen späterer universeller Verwendbarkeit)
3. Fünf Stärk- und 16 Schwachstromdurchführungen für Heizungen und Elektroden
4. Ausreichende Temperaturbeständigkeit des Autoklavematerials und Kühlung zur Abfuhr der von den Jfen erzeugten Wärme
5. Leichte Zugänglichkeit aller inneren Teile während des Aufbaus und für Reparaturen.

Der in Abb.3 dargestellte Autoklav erfüllt alle diese Forderungen. Der Autoklavenkörper ist aus dem Stahl Vakumelt ATS 340 (H 10) hergestellt, dessen Festigkeit auch bei einer Temperatur von 500°C und den hier gegebenen Abmessungen (Außendurchmesser 120 mm, Radienverhältnis 1,6) ausreicht, um dem geforderten Druck standzuhalten.

Der Autoklavenkörper hat oben in der Mitte eine Bohrung, die mit einem Blindstopfen verschlossen ist. Diese Bohrung ist hauptsächlich aus Herstellungs- und Festigkeitsgründen ("Kernfehler") vorgesehen. Hier kann aber auch eventuell ein Verteilerkopf mit weiteren Durchführungen angeschlossen werden.

Die Dichtung des Blindstopfens ist, wie die des Verschußflansches und der elektrischen Durchführungen, aus Viton. Dieses Material ist unter hohem Druck bis maximal etwa 150°C belastbar. Diese Temperatur darf also an den Dichtstellen nicht überschritten werden, was nur bei der Blindstopfendichtung kritisch ist, weil die Hochtemperaturheizungen hier relativ nahe sind. Die oberen zwei Drittel des Autoklavenkörpers sind deshalb mit einem Kühlmantel umgeben, durch den Kühlwasser fließt.

Um die Wirksamkeit der Kühlung zu kontrollieren, wird die Temperatur auf Höhe der Zelle in der äußersten, aus gestopftem Zirkonoxidpulver bestehenden thermischen Isolationsschicht in einem Abstand von etwa 5 mm von der Autoklaveninnenwand gemessen. Aus der hier gemessenen Maximaltemperatur von ca. 250°C läßt sich schließen, daß weder die erlaubte Maximaltemperatur der Autoklaveninnenwand noch die der Dichtung im Betrieb auch nur annähernd erreicht wird.



Der Autoklav wird nach unten von einem Verschlußflansch abgeschlossen, der einen Durchmesser von 180 mm hat und 90 mm stark ist. Während üblicherweise Hochdruckexperimente außerhalb des Autoklaven aufgebaut und dann mit einer geeigneten Vorrichtung in den Autoklaven eingebracht werden, wird hier gewissermaßen der umgekehrte Weg beschritten: Der Flansch ist auf einem Gestell montiert, das Experiment wird auf dem Flansch vollständig aufgebaut und mit zwei ineinandergesteckten Schutzrohren nach außen abgeschlossen. Der Autoklavenkörper wird dann mit einer Drahtseilwinde über die Schutzrohre abgesenkt. Diese Konstruktion hat den im praktischen Betrieb der Apparatur wesentlichen Vorteil, daß das gesamte Experiment an Ort und Stelle aufgebaut werden kann und seine Lage nicht mehr verändert wird.

Für Hochdruckdichtungen wird im allgemeinen eine auf Bridgman zurückgehende Konstruktion verwendet, die sich zwar bis zu sehr hohen Drucken (speziell für Drucke > 1000 bar) ausgezeichnet bewährt hat, aber sehr viel Platz benötigt und relativ schwer zu demontieren ist. Deswegen wird hier eine O-Ring-Dichtung verwendet, die bei den angestrebten Drucken die gleiche Zuverlässigkeit erreicht, aber wesentlich einfacher zu demontieren ist und weniger Platz braucht. Erst dadurch ist es möglich, die zahlreichen Durchführungen im Flansch unterzubringen, was wieder Voraussetzung dafür ist, daß der Autoklavenkörper zuletzt bequem aufgesetzt werden kann.

Um zu verhindern, daß der O-Ring unter hohem Druck durch den unvermeidlichen, wenn auch sehr kleinen Spalt zwischen Flansch und Autoklavenkörper ausgetrieben wird, ist ein Stützring aus Messing mit deltaförmigem Querschnitt an der Außenseite der Nut vorhanden, der sich geringfügig verformt und den Extrusionsspalt schließt. Die Nut und der Stützring sind so dimensioniert, daß der

O- Ring im entspannten Zustand auf der Innenseite des Stützringes anliegt und beim Einbau auf etwa 60% zusammengedrückt wird. Nach innen, also auf der druckbelasteten Seite, ist die Nut deutlich breiter als der deformierte O- Ring. Der O- Ring wird bei zunehmendem Druck durch das in diesen Hohlraum einströmende Gas stärker gegen die Dichtflächen gepreßt (selbstdichtendes Prinzip). Wie spätere Konstruktionen (L 28), die auf dem gleichen Prinzip basieren, ergaben, können auf diese Weise, auch mit O- Ringen kleinerer Schnurstärke als die hier verwendeten 6 mm, Drucke bis über 2000 bar zuverlässig gedichtet werden. Auf den Autoklavenkörper ist ein Haltering aufgeschraubt. Die Verbindung zwischen Haltering und Flansch wird durch 16 hochfeste M14-Schrauben hergestellt.

Der Flansch ist mit Bohrungen für fünf Starkstromdurchführungen mit einer Belastbarkeit von je 100 Ampère und vier Durchführungen für je vier MeBelektroden versehen. In seiner Mitte befindet sich die Durchführung für die Quecksilberkapillare. Außerdem sind zwei Gasdurchführungen für das Druckgas und die Druckausgleichsleitung vorhanden.

Das als Druckgas verwendete hochreine Argon wird einer Gasbombe entnommen, gegebenenfalls durch einen Hochdruckkompressor weiter komprimiert und dann über eine relativ lange und dünne Hochdruckleitung dem Autoklaven zugeführt. Durch die absichtlich lange Zuleitung werden die Druckstöße, die der diskontinuierlich arbeitende Kompressor erzeugt, weitgehend abgebaut, so daß die Druckschwankungen in dem relativ großen Autoklavenvolumen sehr gering sind.

Der Druck wird mit zwei an das Leitungssystem angeschlossenen geeichten Manometern (H 11) mit Bereichen bis 250 bar und bis 1000 bar bestimmt. Der Maximalfehler dieser Manometer liegt nach Herstellerangaben bei $\pm 0,05\%$. Praktische Vergleiche haben aber gezeigt, daß mit etwa 0,2% vom Skalenendwert gerechnet werden muß.

3.6 Induktive Anzeige und Druckausgleich

Die induktive Höhenstandsanzeige, mit der die aus der Zelle verdrängte Rubidiummenge über das aus dem Balgteil verdrängte Quecksilbervolumen indirekt bestimmt wird, besteht aus einem serienmäßigen Hochdruckrohr (H 9) von 14,3 mm Außendurchmesser und 4,76 mm Innendurchmesser. Dieses Rohr ist in eine massive Halterung eingespannt, an der gleichzeitig ein mechanischer Präzisionsweggeber (H 12) mit einem Verstellweg von 200 mm und einer Ablesegenauigkeit von 1/100 mm so montiert ist, daß der Verstellweg parallel zu dem Rohr (also vertikal) verläuft. An diesem Weggeber ist ein Spulenhalter befestigt. Dieser trägt die Spulen, mit denen induktiv der Höhenstand des in dem Rohr auf dem Quecksilbermeniskus schwimmenden ferromagnetischen Schwimmers angezeigt wird (elektrischer Teil s. Kap.3.7).

Dieser Schwimmer muß so beschaffen sein, daß er dem Meniskus stets auf wenige hundertstel Millimeter genau folgt, wenn dieser sich aufwärts und abwärts bewegt. Ausführliche Versuche haben ergeben, daß dies mit einem Schwimmer, der im strengen Sinne schwimmt, also in das Hg eintaucht, bis der Auftrieb seinem Gewicht entspricht, nicht erreicht wird. Dagegen erbringt ein sehr leichter Schwimmer, der eine Höhe von 10 mm und einen Eisenkern von nur 3 mm Durchmesser hat, sehr befriedigende

Ergebnisse. Der Kern dieses Schwimmers ist von einer zylinderförmigen Hülle aus Teflon von ca. 0,85 mm Stärke umgeben, deren Außendurchmesser wenige zehntel Millimeter kleiner ist als der Innendurchmesser des Rohres. Durch die Teflonumhüllung wird die Reibung des Schwimmers an der Rohrwand verringert. Außerdem wird der Schwimmer insgesamt so leicht, daß er auf Grund der Oberflächenspannung auf dem Quecksilber "tanzt", statt darin einzutauchen.

Da der Maximalfehler der induktiven Anzeige des Höhenstandes des Schwimmers sehr klein ist (Kap. 3.7), setzt sich der Meßfehler im wesentlichen aus folgenden zwei Beiträgen zusammen:

1. Eichfehler: Die einer bestimmten Höhenstandsänderung entsprechende Volumenänderung wurde durch Eichung bestimmt. Mit einer Kolbenbürette von 0,2% Genauigkeit wurde Quecksilber in das Steigrohr der induktiven Anzeige gedrückt und der Höhenstand registriert. Im Mittel zahlreicher Versuche ergab sich eine Volumenänderung von $17,434 \pm 0,040 \text{ mm}^3$ pro Millimeter. Eine Abweichung vom linearen Verlauf konnte nicht festgestellt werden. Da kalt gezogene Hochdruckrohre der verwendeten Bauart über eine so kurze Strecke eine ausgezeichnete Durchmesser Konstanz haben, war dies auch nicht zu erwarten. Dieser Fehlerbeitrag ist also systematisch.

2. Abweichung des Schwimmers vom tatsächlichen Quecksilbermeniskus: Dieser Fehlerbeitrag ist statistischer Natur. Er läßt sich aus den nichtsystematischen Abweichungen bei der Eichung und der Reproduzierbarkeit bei der Messung abschätzen. Er liegt bei maximal $\pm 0,2 \text{ mm}$ Höhenstand, was einem statistischen Fehler der Volumenbestimmung von $\pm 3 \text{ mm}^3$ entspricht.

Das Druckrohr der induktiven Höhenstandsanzeige ist über serienmäßige Hochdruckkapillaren mit der Quecksilberdurchführung im Flansch des Autoklaven verbunden. Die Länge dieser Leitung beträgt ca. 90 cm, der Innendurchmesser 1-1,5 mm. An der tiefsten Stelle dieser etwa U-förmigen Leitung ist ein Ventil vorhanden, das zum Füllen des Quecksilberteils der Apparatur dient (Kap. 4.1).

Am oberen Ende des Druckrohres ist die Druckausgleichsleitung angeschlossen, die, getrennt von der Zuführung des Druckgases, in den Autoklav mündet. Durch diese Trennung wird vermieden, daß sich Druckschwankungen, die durch die diskontinuierliche Arbeitsweise des Kompressors entstehen, durch die Druckausgleichsleitung auf die Zelle übertragen. Um diese Druckausgleichsleitung unter allen Umständen von Fremdkörpern freizuhalten, die sie verstopfen könnten, ist die Mündungsstelle im Autoklaven durch ein feinmaschiges Sieb geschützt.

3.7 Meßelektronik

3.7.1 Induktive Anzeige

Das Prinzip der hier verwendeten induktiven Höhenstandsanzeige ist sehr einfach. Auf den mit Hilfe des mechanischen Weggebers entlang dem Druckrohr beweglichen Spulenkörper sind zwei Sekundärspulen und eine Primärspule aufgewickelt. Die Sekundärspulen liegen nebeneinander als untere Wicklung. Über beide hinweg erstreckt sich die Primärspule über den ganzen Spulenkörper. Sie wird mit einer Wechselspannung versorgt. Die magnetische Kopplung mit den Sekundärspulen ist von der Lage des als verschiebbarer Kern wirkenden Schwimmers abhängig. Werden die Sekundärspannungen, die man an den beiden Sekundärspulen registrieren kann, belastet, so sind sie

von der magnetischen Kopplung abhängig. Man kann sie gleichrichten und über ein Nullinstrument vergleichen. Der Nullausschlag entspricht dann genau einer bestimmten Lage des Schwimmers, im Idealfall genau zwischen den Spulen.

In der Praxis ergeben sich einige Probleme, da die Spulen einen Durchmesser von mindestens 15 mm haben müssen, während der Schwimmerkern nur 3 mm im Durchmesser mißt. Insbesondere ist es schwierig, bei der geforderten hohen Empfindlichkeit ($\pm 0,01$ mm) eine ausreichende Temperaturkonstanz zu erreichen. Käufliche induktive Wegaufnehmer, die mit nur zwei Spulen und meist mit recht hohen Frequenzen arbeiten, werden deshalb häufig thermostatiert. Da eine solche Maßnahme einen erheblichen konstruktiven Aufwand bedeutet hätte, wurde durch sorgfältige Abstimmung eine so weitgehende Gleichheit der Kreise angestrebt, daß eine Thermostatierung unnötig ist.

Die Empfindlichkeit der verwendeten Anzeige ist nur von der des Nullinstruments abhängig. Ein Bereich von ± 100 mV ist ausreichend, um auf 0,01 mm einstellen zu können. Die Temperaturabhängigkeit beträgt $8 \cdot 10^{-3}$ mm/grd. Die Abhängigkeit von der Primärfrequenz ist wegen der guten Konstanz der heute zur Verfügung stehenden Frequenzgeneratoren vernachlässigbar.

Technische Daten:

Primärspule: 500 Wicklungen ($\varnothing$ 0,18 mm), 2 cm Länge

Sekundärspulen: 1750 Wicklungen ($\varnothing$ 0,10 mm), 1 cm Länge

Primärspannung: 12 Volt, ca. 1000 Hz

Sekundärspannungen: Gleichgerichtet mit Brückengleichrichter, Ladekondensator 0,1 μ F. Belastungen optimiert auf Temperaturkonstanz der Anzeige: 106,6 k Ω und 328,9 k Ω .

3.7.2 Leitfähigkeitsmessung

Die elektrische Leitfähigkeit wird aus dem Widerstand der gefüllten und der leeren Zelle bestimmt. Um diesen zu messen, wird ein Strom von 1 Ampère durch die Zelle geschickt und der Spannungsabfall an der Meßstrecke registriert. Da der Widerstand sehr klein ist, liegt die Spannung in der Größenordnung $100 \mu\text{V} - 1 \text{ mV}$. Sie wird über getrennte Leitungen mit einem hochohmigen Instrument gemessen (Vierpolschaltung). Dadurch werden die Widerstände der Leitungen, die um ein Vielfaches größer sind als der Meßwiderstand, eliminiert.

Dieses z.B. aus L 18 bekannte Verfahren wurde dadurch verbessert, daß die die Messung statt mit Gleich- mit Wechselstrom erfolgt und die Spannung mit einem sehr schmalbandigen Meßverstärker ("Lock- In- Verstärker") gemessen wird. Die Schaltung ist aus der rechten Hälfte der Abb.4 zu ersehen.

Die zentrale Einheit ist der Lock- In- Verstärker (n 13). Er hat einen eingebauten Oszillator, der eine Sinusspannung erzeugt. Dessen Ausgangsspannung wird durch einen 80 Watt- Linearverstärker verstärkt und einem 1:1 Übertrager zugeführt. Der Übertrager ist so kräftig dimensioniert, daß sekundärseitig nahezu die volle Leistung des Verstärkers erdfrei zur Verfügung steht. Der Strom fließt dann über einen Vorwiderstand von ca. 10 Ohm und einen Eichwiderstand von 0,01 Ohm in die Meßzelle und über eine am Balgteil angeschlossene Leitung zurück zum Übertrager. Der Eingang des Lock- In- Verstärkers kann abwechselnd mit dem Eichwiderstand und mit der Meßzelle verbunden werden. Im ersten Fall wird er benutzt, um den Strom mit einem in der Abbildung nicht dargestellten Feineinsteller auf 1 Ampère

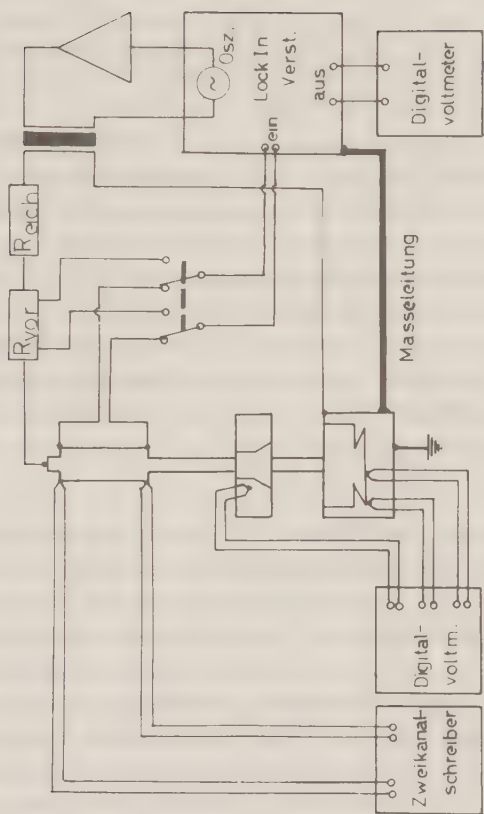


Abb. 4: Schaltplan der Leitfähigkeitsmessung (rechte Hälfte) und Temperaturmessung (linke Hälfte).

einzustellen (d.h. die Spannung auf 0,01 V), im zweiten Fall wird der Spannungsabfall an der Zelle gemessen. Durch die Verwendung des gleichen Instruments für beide Messungen werden dessen systematische Fehler eliminiert. Die Ausgangsspannung des Lock- In- Verstärkers wird mit einem hochauflösenden Digitalvoltmeter angezeigt.

Eine mögliche Fehlerquelle ergibt sich bei einer derartigen Meßanordnung aus der Induktionswirkung des relativ großen Meßstromes. Er könnte in den Spannungsmeßelektroden eine Spannung zusätzlich zur Meßspannung induzieren. Da die Meßspannung sehr klein ist, ergibt sich daraus möglicherweise ein erheblicher Fehler. Um diesen zu vermeiden, werden die stromführenden Leitungen möglichst weit entfernt von den Spannungselektroden geführt. Beide werden jeweils paarweise so eng wie möglich nebeneinander angeordnet, um die Induktionswirkung zu vermindern ($U_{\text{ind}} \propto \int B_n dF$).

Besonderes Augenmerk muß auch auf die Erdungsverhältnisse gelegt werden. Ausgiebige Versuche haben ergeben, daß die Meßgenauigkeit am besten wird, wenn die Masse des Lock- In- Verstärkers mit der Masse des Autoklaven durch eine sehr niederohmige Masseleitung verbunden wird. Diese empirisch gefundene Erscheinung läßt sich wohl folgendermaßen deuten: Der Autoklav und damit die Zelle können nicht vollständig von geerdeten Geräten getrennt werden. Deren Potential ist dadurch Schwankungen unterworfen, die zwar absolut gesehen klein sind, aber ein Mehrfaches der Meßspannung betragen können. Der Eingang des Lock- In- Verstärkers ist zwar als "floating input" geschaltet, d.h. das Bezugspotential des Eingangs darf sich vom Massepotential des Geräts um einige Volt unterscheiden. Es ist jedoch offenbar schädlich,

wenn diese Spannungsdifferenz nicht konstant ist, sondern sich zeitlich ändert, was bei getrennter Erdung von Autoklav und Verstärker der Fall ist. Durch die Masseleitung zwischen beiden werden solche Schwankungen kurzgeschlossen.

Die Ergebnisse der Wechselstrommessung wurden mehrfach mit Gleichstrommessungen des Widerstandes verglichen. Die relative Abweichung ist stark vom Absolutwert des zu messenden Widerstandes und damit von der Temperatur abhängig. Bei Temperaturen über 750 °C ist sie stets besser als 1%, bei tiefen Temperaturen wächst die Differenz auf 4% an. Da die Wechselstrommessung bei hohen Temperaturen die besseren Ergebnisse liefert (Reproduzierbarkeit $\leq 0,5\%$) wurde diese vorgezogen. Aus Gründen der Selbstkonsistenz werden auch bei niedrigen Temperaturen stets die Wechselstrommeßwerte angegeben.

In der linken Hälfte der Abb.4 ist die Temperaturmeßschaltung dargestellt. Die elektrischen Meßgeräte zur Messung der Thermospannungen sind so genau, daß ihr Beitrag zum Fehler der Temperaturmessung vernachlässigt werden kann. Der Fehler der Eichung der Thermoelemente aus Wolfram- Rhenium liegt bei $\pm 0,5\%$. Die Genauigkeit der Chromel- Alumel- Thermoelemente im Wärmeableitring (nahe bei der konischen Zentralmutter) und im Balg ist wahrscheinlich besser, jedoch ist dies weniger wichtig als die Tatsache, daß beide Balgthermoelemente aus aufeinanderfolgenden Stücken einer Thermodrahtrolle hergestellt und somit praktisch identisch sind.

4. MESSVERFAHREN

4.1 Vorbereitung der Messung und Füllen der Zelle

Zunächst wird die Apparatur vollständig aufgebaut, jedoch ohne daß Zelle und Quecksilberzweig gefüllt sind. Der Widerstand der leeren Zelle wird dann in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

Dann werden die Schrauben, mit denen das Zellhalteteil und das Balghalteteil an der Balgbasis festgeschraubt sind (Abb.2), wieder gelöst. Die Elektroden werden an den Schraubanschlüssen unter dem Balgteil ebenfalls gelöst, bleiben aber in unveränderter Lage an der Zelle befestigt. Jetzt läßt sich zunächst der Ofen, dann die Zelle, verbunden mit dem Zellhalteteil und dem Balghalteteil mit dem Balg, abnehmen.

Diese drei Teile bilden ein abgeschlossenes Volumen, das vollständig mit Rb gefüllt werden soll. Zur Vereinfachung werden sie im folgenden insgesamt als Zelle bezeichnet. Sie werden mit dem Blindstopfen, der den Füllstutzen nach dem Füllen verschließt, gewogen. Dann werden die Dichtungen nachgezogen und am Füllstutzen wird ein Übergangsstück aus Edelstahl zum Anschluß der gläsernen Füllapparatur angeschlossen. Die Dichtigkeit wird sorgfältig überprüft.

Gefüllt wird in einem Handschuhkasten unter einer Atmosphäre von höchst reinem Argon (H 14, Reinheit besser als 99,997%). Die Zelle wird mit dem Balgteil in einer Halterung montiert, die dem Balgtopf grob nachgebildet ist. Sie ist mit einer elektrischen Widerstandsheizung versehen, die in Reihe mit dem Zusatzofen, der an der Zelle bleibt, geschaltet wird. Die Halterung ist so dimensioniert, daß der Balg durch sie mechanisch fast

bis zum Anschlag an das Zellhalteteil zusammengedrückt wird. Dadurch wird das Totvolumen im Balg verringert und die Druckbelastung der Zelle vermindert (Kap.3.3).

Im Handschuhkasten wird an den Füllstutzen über das Übergangsstück die gläserne Füllapparatur angeschlossen. Das Rb (H 15, Reinheit typisch 99,8%, Verunreinigungen hauptsächlich Alkalimetalle) befindet sich in Glasampullen, die im Handschuhkasten so aufgebrochen werden, daß keine Glassplitter an das Rb gelangen können. Dann wird es aufgeschmolzen und in ein Vorratsvolumen der Glasapparatur geschüttet, wo es wieder erstarrt. Die Glasapparatur wird dann verschlossen und innerhalb des Handschuhkastens evakuiert. Dadurch wird auch die mit ihr verbundene Zelle evakuiert. Nach mindestens halbstündigem Evakuieren kann der eigentliche Füllvorgang vorgenommen werden. Die Zelle (incl. Balgteil) wird durch die beiden erwähnten Heizungen auf 80 - 100 °C aufgeheizt. Gleichzeitig wird mit einem im Handschuhkasten befindlichen Infrarotstrahler die Glasapparatur und der Zuleitungsweg in die Zelle deutlich über die Schmelztemperatur des Rb (39 °C) erwärmt. Das nunmehr flüssige Rb läuft nach Drehen der Glasapparatur um einen geeigneten Schliff aus seinem Vorratsvolumen in den Balgteil und bleibt zum Teil vor dem Füllstutzen stehen. Jetzt läßt man Argon unter Normaldruck in die Glasapparatur einströmen, durch das das Rb in die Zelle gedrückt wird.

Nach dem Abkühlen wird die Füllapparatur im Handschuhkasten abgenommen und die Zelle mit dem Blindstopfen verschlossen. Sie wird dann zurückgewogen und in die Apparatur eingebaut. Die Füllmenge beträgt ca. 6 g (4 cm³).

Nach dem Einbau der Zelle kann der Quecksilberzweig gefüllt werden. Die Schrauben, mit denen das Balghalte- teil gegen die Dichtung, die auf dem Balgtopf auf- liegt, gedrückt wird, werden sorgfältig angezogen. Die Druckausgleichsleitung wird durch ein eingebautes Ventil abgesperrt, so daß das Druckrohr nach oben ver- schlossen ist. Damit ergibt sich im Quecksilberzweig ein abgeschlossenes Volumen, das über den Füllanschluß, der mit einem Absperrventil versehen ist und an der tiefsten Stelle der Quecksilberleitung liegt, eva- kuiert und gefüllt werden kann. Dies geschieht mit einer Glasapparatur in ganz ähnlicher Weise wie beim Rb. Der Schwimmer wird dabei als Anzeige des Füllstandes benutzt. Die Füllmenge beträgt etwa 12 cm^3 .

Der Schwimmer wird durch Ablassen von Quecksilber auf einen geeigneten Höhenstand im unteren Bereich der Skala des Weggebers eingestellt. Dieser Höhenstand muß beim Füllen höher liegen als das Quecksilber im Balg, damit dieser vollständig gefüllt wird. Der Schwimmer wird dann noch einmal mit einem starken Elektromagneten dem Druckrohr der Anzeige entnommen und gesäubert. Danach läßt man ihn sicherheitshalber zwei- bis dreimal in das Rohr fallen, um winzige Quecksilbertröpfchen, die durch den Füllvorgang mög- licherweise an der Rohrwand hängen und den glatten Lauf des Schwimmers beeinträchtigen könnten, abzu- reißen. Durch diese Maßnahmen wird ein Hängenbleiben des Schwimmers zuverlässig verhindert.

Der Autoklav wird verschlossen und mindestens 24 Stun- den evakuiert, um eventuell vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen. Um das erstarrte Rb aufzuschmelzen, wird die Balgheizung in Betrieb genommen und die Balgtem- peratur langsam erhöht, wobei der Autoklav nicht

gekühlt wird. Dadurch wird zunächst das Rb im Balg aufgeschmolzen und dann der Zellinhalt von unten her. Der Balg kann so den Volumensprung des Rubidiums am Schmelzpunkt (ca. 2%) jederzeit aufnehmen. Würde der Zellinhalt aufgeschmolzen, bevor das Rb in Balg und Zellschaft flüssig ist, würde die praktisch vollständig mit festem Rb gefüllte Zelle zerstört. Nach Anschluß aller Meß- und Regelgeräte ist die Apparatur zur Messung bereit.

In der Regel wird, während der Autoklav noch unter Vakuum steht, auf 300°C aufgeheizt. Dadurch werden letzte Feuchtigkeitsreste aus der isolierenden Oxidkeramik entfernt. Jetzt wird das Ventil der Druckausgleichsleitung geöffnet und Argon in das Meßsystem eingeleitet. Bei zunehmendem Druck fällt die Höhenstandsanzeige zunächst sehr schnell um 20 - 50 mm³. Dies ist auf kleine Gasmengen zurückzuführen, die im Quecksilber oder Rubidium eingeschlossen sind. Möglicherweise trägt zu diesem Effekt auch die Oberflächenspannung bei, die verhindert, daß die Metalle, vor allem das Hg, bei Normaldruck vollständig in die teilweise sehr engen Ritzen und Winkel im Balgbereich und in den Leitungen eindringen. Aber auch wenn tatsächlich ein Gasvolumen von maximal etwa 50 mm³ im Rb und Hg eingeschlossen ist, wird dadurch die Meßgenauigkeit nicht wesentlich beeinträchtigt, da dieses Volumen bei den hier verwendeten Drucken auf weniger als 1 mm³ zusammengepreßt wird.

Nachdem der Ausgangsdruck eingestellt ist, kann die erste Meßreihe begonnen werden. Jeweils nach Aufnahme eines Meßpunktes (Dichte, Leitfähigkeit, eventuell Thermokraft) wird die Temperatur erhöht. Durch die Gaserwärmung im Autoklaven erhöht sich dabei auch der

Druck, jedoch nur relativ wenig, weil sich die Temperatur im größten Teil des Autoklavenvolumens nur relativ wenig ändert. Es wird also nahezu isobar gemessen. Die mittlere Temperatur der beiden Thermoelemente an der Zelle wird auf $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ auf den gewünschten Wert eingestellt. (Dabei ist der Fehler der Thermoelementeichung, der erheblich größer ist, nicht berücksichtigt; s. Kap.3.7.2). Die obere Temperatur ist im allgemeinen etwas höher, die Differenz der Anzeigen beträgt jedoch nicht mehr als $2 - 3^{\circ}\text{C}$. Nach Beendigung einer Meßreihe wird abgekühlt, wobei die Reproduzierbarkeit durch Aufnahme einiger weiterer Meßpunkte überprüft wird. Dann wird ein neuer Druck eingestellt und eine neue Meßreihe begonnen.

4.2 Dichte

Mit der Apparatur dieser Arbeit kann der Absolutwert der Dichte des Rubidiums in der Zelle nicht direkt bestimmt werden, weil zwar das Zellvolumen, nicht aber die Rubidiummasse genau bekannt ist. Gemessen wird vielmehr die Änderung des Volumens des Rubidiums im Balg ΔV_{Rb} und daraus wird mit Hilfe der der Literatur entnommenen Dichte bei 100°C die Masseänderung in Abhängigkeit von der Temperatur der Zelle T und dem Druck p bestimmt:

$$\Delta M(T, p) = (100^{\circ}\text{C}, \bar{p}) \Delta V_{\text{Rb}}$$

$\bar{p}$ = mittlerer Druck während der Änderung

Um absolute Dichten zu erhalten, wählt man einen Referenzpunkt (T_r, p_r) , an dem man die Dichte des Rubidiums mit ausreichender Genauigkeit kennt und berechnet die Ausgangsmasse $M(T_r, p_r)$ an diesem Punkt aus Dichte und Zellvolumen. Die Rubidiumdichte erhält man dann nach:

$$\rho(T,p) = \frac{M(T_r, p_r) - \Delta M(T,p)}{V(T)}$$

$V(T)$ = Zellvolumen bei der Meßtemperatur. Das Vorzeichen vor ΔM entspricht der hier verwendeten Konvention für die Höhenstandsänderung:

$$\Delta n = h(T,p) - h(T_r, p_r)$$

Den Dichteangaben dieser Arbeit liegen folgende Literaturwerte zugrunde:

Balg: $\rho(100^\circ\text{C}, \text{Sättigungsdruck}) = 1,4469 \text{ g/cm}^3$
 Referenzpunkt: $\rho(300^\circ\text{C}, \text{Sättigungsdruck}) = 1,3676 \text{ g/cm}^3$

Diese Werte wurden aus der in L 29 angegebenen Formel berechnet, die auf den Messungen von sechs verschiedenen Autoren beruht.

Da diese Literaturwerte unmittelbar in den maximalen Fehler der Dichteangaben dieser Arbeit eingehen, wurden sie durch Vergleich mit allen bekannten und erhältlichen Originalarbeiten überprüft, in denen Dichteangaben im fraglichen Temperaturbereich gemacht werden (L 21,23,24,30 - 34). Während in L 21 ein Meßfehler von 1,5 - 3% angegeben wird, liegen die Fehlerangaben der übrigen Autoren unter 0,5%. Tatsächlich stimmen die Meßwerte aus L 23,24,30,31 auch auf $\pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ mit der benutzten Ausgleichskurve zwischen 100 und 300°C überein. Dagegen weichen die Angaben in L 32,33,34 um bis zu $0,015 \text{ g/cm}^3$ ab. Dies ist wahrscheinlich auf die starke Verunreinigung des für diese Messungen verwendeten Rubidiums, vor allem durch Kalium, zurückzuführen. In L 34 wird angegeben, daß die Genauigkeit der älteren Arbeiten unter der zu starken Verunreinigung gelitten habe, gleichzeitig wird aber ein Kaliumgehalt des hier verwendeten Rb

von 2,2 Gew.% eingeräumt. Dadurch alleine ist die Abweichung von - 1% in der Dichte bei dieser Messung gegenüber L 29 ohne weiteres zu erklären.

Somit kann man davon ausgehen, daß der Maximalfehler der verwendeten Literaturwerte $\pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ beträgt. Durch die Unsicherheit der Referenzpunktdichte ergibt sich also ein additiver Fehlerbeitrag dieser Größe, der noch um $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ erhöht wird, weil von den gemessenen Drucken auf Sättigungsdruck extrapoliert werden muß. Die Unsicherheit der Dichte des im Balg befindlichen Rubidiums führt zu einem systematischen Fehlerbeitrag von 0,3% bezogen auf die gemessene Dichteänderung vom Referenzpunkt aus.

Bei späteren Messungen (Zelle 4 und 5, vgl. Kap.5, Tab.1) wurde der Bereich relativ niedriger Temperaturen nicht mitgemessen. In diesen Fällen wurden die vorher erhaltenen Dichten bei 750 bzw. 900 °C zur Bestimmung der Ausgangsmasse in der Zelle verwendet. Der dadurch begründete Fehlerbeitrag ist vernachlässigbar gegenüber dem Fehler der Referenzpunktdichte bei 300 °C, von dem auch diese Werte indirekt abhängen.

Die Volumenänderung des Quecksilbers in der Anzeige erhält man aus dem Eichfaktor $S = 17,434 \text{ mm}^3/\text{mm}$ der induktiven Höhenstandsanzeige und der Änderung des Höhenstandes $\Delta h(T,p)$: $\Delta V_{\text{Hg}} = \Delta h(T,p) S$. Um daraus die Änderung des Volumens im Balg zu erhalten, muß die Kompressibilität des Quecksilbers κ_{Hg} und des Rubidiums im Balg κ_{Rb} berücksichtigt werden. Eine weitere Korrektur ist nötig, weil das Hg, das den Balg verläßt, von 100 °C um ΔT auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Insgesamt gilt:

$$\left. \begin{aligned} \Delta V_{Rb} &= \Delta h(T, p) \cdot S (1 + \alpha_{Hg} \cdot \Delta T) \\ &+ \alpha_{Hg} V_{Hg} \Delta p \\ &+ \alpha_{Rb} (V_{0B} + \Delta V_B) \cdot \Delta p \end{aligned} \right\} = \Delta V_B$$

$$\Delta p = p - p_r$$

α_{Hg} = thermischer Ausdehnungskoeffizient von
Hg bei $T = 60^\circ\text{C}$

V_{Hg} = Gesamtvolumen des eingefüllten Hg = 12 cm^3

V_{0B} = Rubidiumvolumen im Balg am Referenzpunkt

Das Volumen des Rubidiums im Balg wird aus V_{0B} und ΔV_B also an jedem Meßpunkt für die Korrektur neu berechnet. Streng genommen erfolgt durch die gewählte Form eine kleine Überkorrektur der Kompression des im Balg befindlichen Rubidiums, weil die gesamte Druckänderung Δp auf das am Meßpunkt im Balg befindliche Rb angewandt wird, während eigentlich eine Integration über die Änderung des Rubidiumvolumens im Balg in Abhängigkeit vom Druck erforderlich wäre. Da sich aber das Rubidiumvolumen im Balg mit dem Druck nur sehr wenig ändert (bei gleicher Zelltemperatur), ist diese Korrektur zweiter Ordnung vernachlässigbar klein.

Eine weitere Korrektur ist möglicherweise nötig, weil die Konstruktionsteile, die das Hg- und Rb- Volumen begrenzen, unter Druck ihr Volumen ändern. Die Teile, die sich im Autoklaven befinden, müssen, da sie unter allseitigem Druck stehen, getrennt von den Teilen betrachtet werden, in denen sich außerhalb des Autoklaven Hg befindet und die einer einseitigen Druckbelastung unterliegen.

Unter allseitigem Druck werden im elastischen Bereich Hohlräume in einem Festkörper entsprechend der Kompressibilität des Materials komprimiert, als ob sie ausgefüllt wären. Aus der mittleren Kompressibilität

von $7 - 8 \cdot 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$ der Konstruktionsmaterialien und dem Gesamtvolumen des im Autoklaven befindlichen Rb und Hg von ca. 9 cm^3 läßt sich überschlägig eine Volumenänderung von $-7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{bar}$ für diesen Teil berechnen.

Das Volumen der druckbelasteten Teile außerhalb des Autoklaven ändert sich in umgekehrter Richtung. Aus dem Elastizitätsmodul des Stahls kann man unter Verwendung der Näherung für die Spannung σ an der Innenfaser dickwandiger zylindrischer Gefäße ($\sigma = 1,25 p_i$) die Dehnung $\epsilon = \sigma/E$ berechnen. Die Volumenänderung ist dann dreimal so groß (bezüglich des Volumens im Druckrohr der induktiven Anzeige zweimal, da dieses nur teilweise gefüllt und unten eingespannt ist; das Volumen hängt dann nur quadratisch von der Länge ab). Mit dem in diesem Teil befindlichen Hg- Volumen von ca. 7 cm^3 ergibt sich eine Volumenänderung von ca. $+ 12 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{bar}$.

Die Differenz beider Änderungen von $+ 5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{bar}$ ergibt im gesamten Druckbereich der Messung einen Maximalwert von ca. 2 mm^3 , d.h. 0,1% des Zellvolumens. Eine Korrektur ist deshalb nicht notwendig.

4.3 Leitfähigkeit und Thermokraft

Leitfähigkeit:

Von dem gemessenen Widerstand der leeren wie der gefüllten Zelle muß zunächst der Zuleitungswiderstand R_z abgezogen werden, der zwischen der Anschlußstelle der Spannungsmeßelektroden und der eigentlichen Meßstelle besteht. Der Abstand zwischen den Elektroden und der Meßsubstanz beträgt bei der Molybdänzelle nur ca. 0,6 mm, bei der Molybdän- Rhenium Zelle 3,5 mm jeweils oben und unten (Kap.3.1). R_z wird aus dem spezifischen Widerstand des Materials, diesen Abständen und dem Durchmesser berechnet und von den gemessenen Wider-

ständen R_{leer} bzw. R_{voll} abgezogen. Man erhält dann den Widerstand der Hülse R_H bzw. den der Parallelschaltung aus Rubidiumfüllung und Hülse R_p :

$$\begin{aligned} R_H &= R_{\text{leer}} - R_Z \\ R_p &= R_{\text{voll}} - R_Z \end{aligned}$$

Nach den Regeln über parallelgeschaltete Widerstände erhält man sofort den Widerstand des Rubidiums:

$$R_{\text{Rb}} = \frac{R_H \cdot R_p}{R_H - R_p}$$

und mit Hilfe der Zellkonstanten C der Rubidiumsäule in der Zelle die spezifische elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{C}{R_{\text{Rb}}}$$

Die Zellkonstante läßt sich entweder aus den Dimensionen der Zelle oder durch einen Vergleich von R_{Rb} mit aus der Literatur bekannten Leitfähigkeiten bei niedrigen Temperaturen berechnen. Die Abweichung beider Verfahren voneinander liegt bei den Molybdänzellen unter 1%. Die Zellkonstante der Molybdän- Rhenium- Zelle wurde durch Vergleich mit den zuvor erhaltenen Meßpunkten bei 900 °C und 1200 °C bestimmt. Sie unterscheidet sich um 4% von der aus der Geometrie der Zelle bestimmten Zellkonstanten.

Thermokraft:

Mit den beiden Öfen an der Zelle läßt sich der Temperaturgradient in weiten Bereichen ändern. An jedem Thermokraftmeßpunkt werden drei verschiedene Gradienten eingestellt und die an der Zelle anliegende Thermospannung gemessen. Die Temperaturdifferenzen betragen etwa 0, 10 und 20 °C, wobei die Temperatur am oberen

Ende der Zelle stets die höhere ist und die mittlere Temperatur konstant bleibt. Wegen der Ungenauigkeit der Absolutwerte der Temperaturanzeigen werden die gemessenen Thermospannungen nicht direkt durch die zugehörigen Temperaturdifferenzen dividiert, sondern es wird besser der Quotient aus den Differenzen zweier Thermospannungswerte und den zugehörigen Temperaturdifferenzen gebildet:

$$S_{\text{Exp}} = \frac{U_{\text{th}}^1 - U_{\text{th}}^2}{\Delta T^1 - \Delta T^2}$$

Aus den drei gemessenen Thermospannungen erhält man so drei Werte der experimentellen Thermokraft S_{Exp} , über die algebraisch gemittelt wird. Der Mittelwert wird im folgenden ebenfalls mit S_{Exp} bezeichnet. Aus ihm berechnet man die gesuchte absolute Thermokraft folgendermaßen (vgl. L 18,19):

Die Rubidiumsäule und die Hülse lassen sich als parallel geschaltete Spannungsquellen S_{Rb} und S_{H} mit den Innenwiderständen R_{Rb} und R_{H} auffassen. Ihre Gesamtspannung ist:

$$S_{\text{p}} = \frac{S_{\text{Rb}} R_{\text{H}} + S_{\text{H}} R_{\text{Rb}}}{R_{\text{Rb}} + R_{\text{H}}}$$

Die Thermokraft eines Thermoelements setzt sich additiv aus der absoluten Thermokraft der Schenkel zusammen:

$$S_{\text{Exp}} = S_{\text{Mo}} - S_{\text{p}}$$

S_{Mo} = absolute Thermokraft der Meßelektroden aus Molybdän

Auflösen nach S_{Rb} ergibt:

$$S_{\text{Rb}} = (S_{\text{Mo}} - S_{\text{Exp}}) \left(1 + \frac{R_{\text{Rb}}}{R_{\text{H}}}\right) - S_{\text{H}} \frac{R_{\text{Rb}}}{R_{\text{H}}}$$

4.4 Grenze des Meßbereichs

Wie in Kap.3 bereits dargelegt wurde, ist die höchstmögliche Meßtemperatur durch die Festigkeit der Zelle einerseits und die trotz des Druckausgleichssystems auf sie ausgeübte Druckbelastung andererseits bestimmt.

Bei den ersten Experimenten wurde festgestellt, daß der dünnwandige Teil der Molybdänzelle des verwendeten Typs bei Temperaturen über etwa 1550°C verformt wird, dadurch sein Volumen ändert und schließlich undicht wird. Auch durch eine daraufhin vorgenommene Erweiterung der ursprünglich noch engeren Kapillare zwischen Zelle und Balg und der Quecksilberleitung zum Steigrohr konnte der Meßbereich nicht erweitert werden. Durch die Verwendung von Molybdän-Rhenium für die Zellohülle wurden dann Messungen bis 1700°C möglich.

Die Belastungsfaktoren der Zelle sind vor allem folgende: Unzureichende Flexibilität des Balges, Druckbelastung durch den Höhenunterschied zwischen der Hg-Säule im Steigrohr und im Balg, Strömungswiderstand.

Da sich aus der Abschätzung dieser drei Belastungen selbst unter ungünstigsten Annahmen ein maximaler Innendruck von wenigen bar, hauptsächlich verursacht durch den bei Änderung der Meßtemperatur unvermeidlichen Strömungsdruck, ergibt, muß angenommen werden, daß die Festigkeit des Materials bei den angegebenen Temperaturen nicht mehr ausreicht, diesem Druck bei der geringen Wandstärke zu widerstehen. Festigkeitsdaten für die verwendeten hochwarmfesten Metalle sind in L 35 zusammengestellt. Aus den darin gemachten Angaben kann man schließen, daß die Materialien bei sehr hohen Temperaturen unter der abgeschätzten Belastung zwar nicht schnell brechen, sich aber

langsam plastisch verformen können.

Im Anschluß an diese Arbeit wurden gleichartige Messungen mit einer Zelle aus Wolfram- 25% Rhenium vorgenommen, bei der 1800 °C erreicht wurden (L 27).

5. MESSERGEBNISSE UND VERGLEICH MIT ANDEREN AUTOREN

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Auch die Nummern der Meßzellen sind darin angegeben, um die gute Übereinstimmung der mit verschiedenen Meßzellen erhaltenen Ergebnisse zu verdeutlichen. Die mit einem (R) hinter der Druckangabe gekennzeichneten Meßpunkte wurden beim Abkühlen (Kap. 4.1) gemessen. Sie kennzeichnen also die Reproduzierbarkeit innerhalb einer Meßreihe. Die absolute Thermokraft wurde nur bei einem Teil der Meßpunkte mitgemessen, um Meßzeit zu sparen. Diese Beschränkung bei der Zahl der Thermokraftmeßpunkte war nötig, da die Thermokraftmessung verhältnismäßig viel Zeit kostet und die Gesamtmeßzeit durch den Verschleiß der Öfen und Thermoelemente bei hohen Temperaturen beschränkt ist.

Die Ergebnisse der Dichtemessung sind in Abb.5 als Isothermen dargestellt. Die Dreiecke markieren Meßpunkte, die nach Abschluß der Experimente dieser Arbeit von G. Franz (L 27) mit der gleichen Apparatur gemessen wurden. Aus dieser Abbildung kann man für bestimmte P- T- Werte die Dichten ablesen. Diese ausgeglichenen Dichtedaten sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Nach dieser Tabelle wurden die in Abb.6 gezeigten Isobaren gezeichnet.

Dichtemessungen an Rubidium bei hohen Temperaturen unter erhöhtem Druck wurden, soweit bekannt, bisher nicht veröffentlicht. Man kann die Isothermen nach Abb.4 aber bis zur Dampfdruckkurve (L 29,36-38) extrapolieren und mit den bei Sättigungsdruck gemessenen Dichten vergleichen. Bei Temperaturen über 1100°C sind nur zwei Messungen bekannt (L 20,39). Die Ergebnisse aus L 20 wurden in L 29 zusammen mit Messungen bei

Temp. (°C)	Zelle	Druck (bar)	Dichte (g/cm ³)	Leitf. ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Thermokr. ($\mu\text{V/grad}$)
300	3	37	1,369	21,6	- 13,0
	3	37,5(R)	1,374	21,5	
	3	104,5	1,380	21,8	
	3	115 (R)	1,377	21,9	
	3	182	1,384	22,4	- 13,4
	3	184 (R)	1,385	22,2	
	3	347	1,396	23,0	- 12,8
	3	351 (R)	1,396	22,9	
	3	106,5(R)	1,385		
	3	59 (R)	1,380	21,4	
450	3	39	1,303	16,2	- 19,8
	3	106	1,311	16,2	
	3	185,5	1,319	16,6	
	3	357	1,332	17,4	
600	3	40,5	1,235	12,4	- 23,7
	4	62	1,231	16,9	
	2	86	1,237	13,4	
	3	110	1,245	12,5	- 24,2
	3	192,5	1,254	12,9	- 22,2
	3	367	1,270	13,6	- 22,7
750	3	42	1,165	9,62	- 29,5
	3	44 (R)	1,169	9,57	
	3	59,5	1,174	9,61	
	3	63,5(R)	1,177	9,58	
	4	65,5	1,170	9,76	
	4	84	1,173	9,81	- 31,6
	4	85 (R)	1,174	9,79	
	3	114	1,177	9,77	
	3	118 (R)	1,178	9,82	
	4	134	1,179	9,96	- 31,8
	4	135,5(R)	1,181	9,93	

Tabelle 1: Meßergebnisse

Temp. (°C)	Zelle	Druck (bar)	Dichte (g/cm ³)	Leitf. ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Thermokr. ($\mu\text{V}/\text{grad}$)
900	3	198,5	1,187	10,1	
	3	203 (R)	1,189	10,15	
	4	246	1,195	10,35	-30,7
	4	252 (R)	1,196	10,26	
	3	380	1,207	10,83	
	3	389 (R)	1,209	10,83	
	4	389	1,212	10,72	-29,4
	4	391 (R)	1,216	10,89	
	3	44	1,090	7,45	-33,7
	4	66	1,095	7,52	-36,7
	4	68 (R)	1,097	7,60	
	5	116,5	1,107	7,60	-34,3
	3	117,5	1,104	7,69	-33,5
	5	118,5(R)	1,104	7,69	
	5	142	1,108	7,81	
	5	143,5(R)	1,109	7,74	
	5	179	1,113	7,84	-34,4
	5	179,5(R)	1,116	7,93	
	3	204	1,117	8,03	-34,1
	5	246	1,123	8,16	-33,4
1050	5	244 (R)	1,129	8,14	
	3	383	1,142	8,71	-34,0
	3	44,5	1,014	5,82	-39,0
	3	62,5	1,017	5,78	
	4	86,5	1,022	5,96	-38,7
	4	88,5(R)	1,025	5,98	-39,5
	3	121	1,028	6,01	
	4	137,5	1,032	6,06	
	3	209,5	1,044	6,34	
	3	404	1,076	7,02	
1200	4	404	1,081	7,03	-40,6
	3	46,2	0,923	4,35	-44,2
	3	64,5	0,933	4,38	
	4	68,0	0,932	4,44	-45,3

Temp. (°C)	Zelle	Druck (bar)	Dichte (g/cm ³)	Leitf. ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Thermokr. ($\mu\text{V/grad}$)
1200	2	98	0,941	4,71	
	5	122	0,948	4,61	-45,5
	3	123	0,944	4,63	-44,7
	5	126 (R)	0,951	4,74	
	4	141,5	0,953	4,68	-44,7
	5	146,5	0,954	4,73	
	5	149,5(R)	0,956	4,72	
	5	184	0,962	4,84	
	5	188 (R)	0,968	4,84	
	3	214,5	0,968	4,95	-43,9
	5	253	0,978	5,08	
	5	256 (R)	0,980	5,12	
	4	258	0,983	5,11	-46,4
	4	413	1,014	5,63	-46,1
	3	414	1,007	5,67	-43,2
1300	3	65,5	0,868	3,57	
	4	70	0,871	3,64	-46,3
	4	89,5	0,879	3,77	-46,8
	4	92 (R)	0,883	3,76	
	2	99,5	0,883	3,90	
	4	143,5	0,896	3,94	-47,6
	4	146,5(R)	0,901	3,98	
	4	264	0,933	4,38	-49,9
	4	266 (R)	0,935	4,42	
	4	419	0,970	4,96	-49,4
1350	4	427 (R)	0,975	4,98	
	3	67	0,833	3,20	
	4	71	0,837	3,25	
	4	91	0,846	3,33	
	4	144,5	0,866	3,57	
	4	266	0,906	4,05	
	4	423	0,946	4,60	
1400	4	71,5	0,801	2,90	-52,0
	4	91,5	0,811	3,05	-48,6

Temp. (°C)	Zelle	Druck (bar)	Dichte (g/cm ³)	Leitf. ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Thermokr. ($\mu\text{V/grad}$)
1400	2	101,5	0,815	3,12	
	4	145	0,834	3,23	-49,8
	4	267	0,879	3,71	-47,9
	4	425	0,922	4,26	-51,7
1450	4	92,5	0,774	2,69	
	4	146,5	0,802	2,90	
	4	429	0,899	3,97	
1500	4	93	0,735	2,35	-53,6
	2	102,5	0,743	2,43	
	5	130 (R)	0,760	2,52	-56,4
	4	147,5	0,769	2,58	-54,3
	5	153	0,770	2,62	-56,3
	5	192	0,787	2,75	-57,2
	5	195 (R)	0,793	2,69	
	5	264	0,824	3,04	-57,2
	5	267 (R)	0,823	2,99	
	4	270	0,824	3,11	-56,9
	4	431	0,879	3,70	-55,1
	4	93,5	0,696	2,00	
	5	129	0,717	2,13	
	5	154	0,734	2,31	
1550	5	194,5	0,753	2,43	
	5	196 (R)	0,759	2,39	
	5	130	0,673	1,83	-62,8
	5	156	0,694	1,98	
	5	157,5(R)	0,693	1,97	
1600	5	197 (R)	0,723	2,07	-65,1
	5	270 (R)	0,763	2,43	-61,0
	5	157	0,651	1,68	
	5	198 (R)	0,685	1,79	
1650	5	158	0,610	1,41	-68,8
	5	199,5(R)	0,649	1,55	-70,1

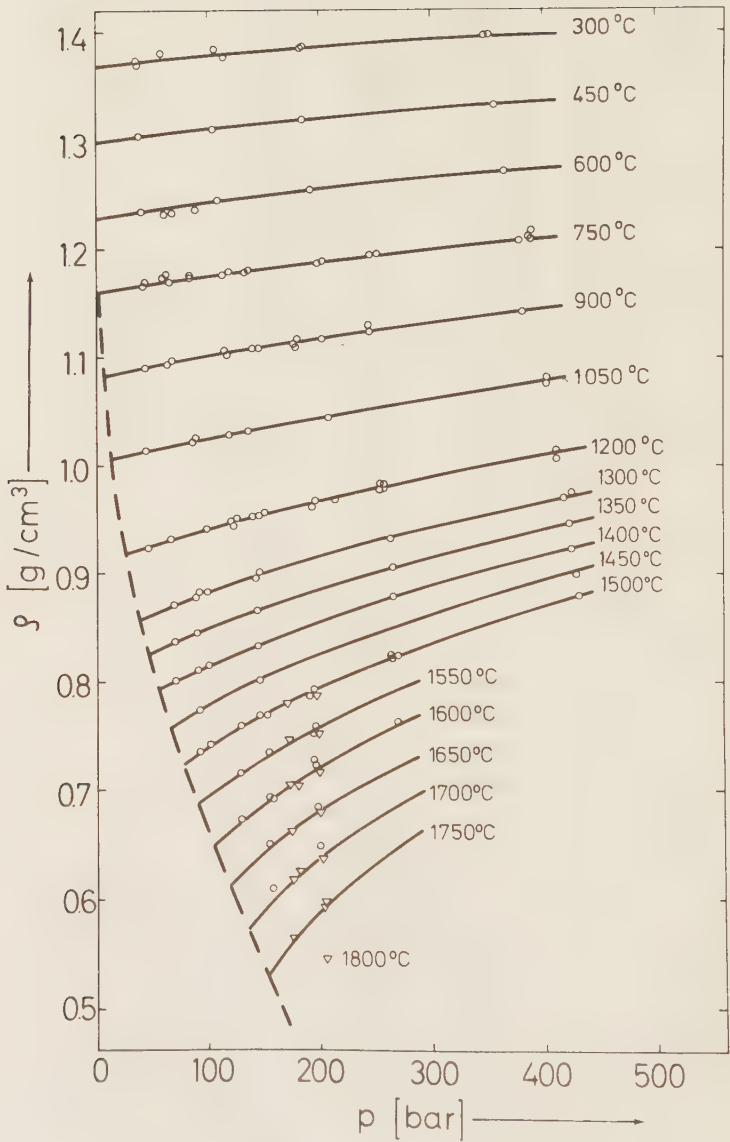


Abb.5: Dichte des flüssigen Rubidiums, Isothermen.
(▽L 27, s. Text)

$\frac{P}{T \text{ (bar)}}$ [°C]	50	100	150	200	250	300	400
Dampf- druck							
300	1,368	1,373	1,378	1,382	1,386	1,393	1,398
450	1,299	1,305	1,311	1,316	1,320	1,329	1,336
600	1,228	1,236	1,243	1,249	1,255	1,265	1,273
750	1,159	1,168	1,175	1,181	1,187	1,199	1,210
900	1,082	1,092	1,102	1,109	1,117	1,131	1,144
1050	1,006	1,014	1,025	1,034	1,044	1,061	1,078
1200	0,918	0,926	0,941	0,955	0,967	0,990	1,009
1300	0,858	0,862	0,883	0,900	0,916	0,943	0,966
1350	0,825	0,827	0,849	0,868	0,885	0,916	0,940
1400	0,793	0,814	0,837	0,855	0,873	0,889	0,916
1450	0,758	0,778	0,804	0,826	0,845	0,862	0,894
1500	0,724	0,739	0,770	0,795	0,816	0,835	0,870
1550	0,687	0,693	0,730	0,759	0,782		
1600	0,652		0,686	0,720	0,747		
1650	0,618		0,641	0,681	0,710		
1700	0,589		0,589	0,637	0,674		
1750	0,530			0,589	0,634		
1800				0,540			

Tabelle 2: Dichte von flüssigem Rb, ausgeglichene Meßwerte.

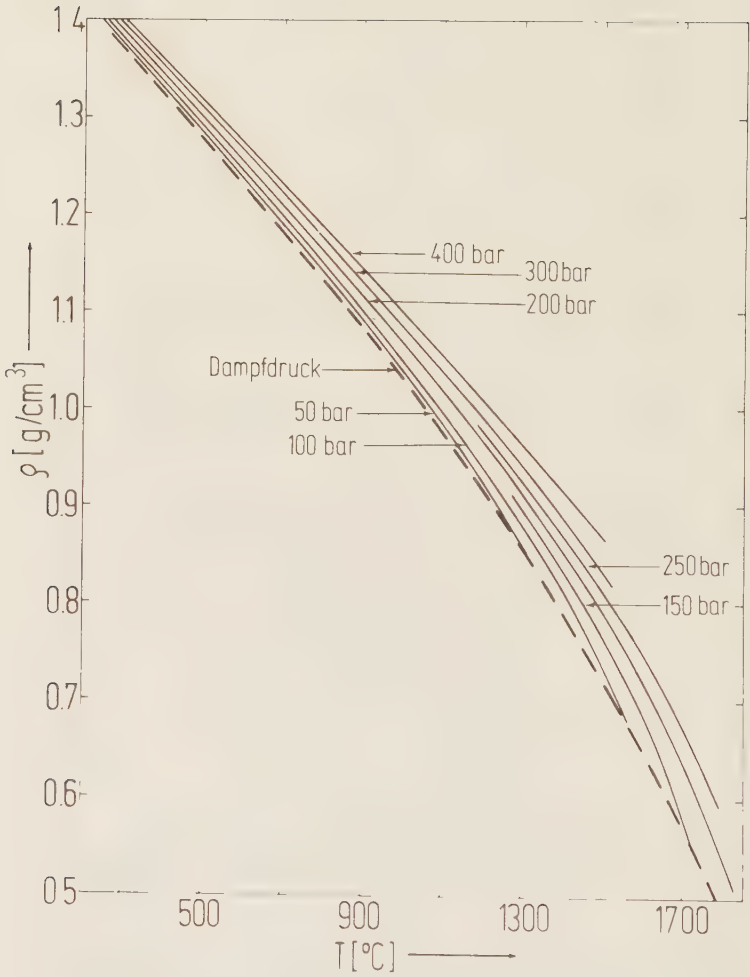


Abb.6: Dichte des flüssigen Rubidiums, Isobaren.

niedrigeren Temperaturen zu der in Kap. 4.2 erwähnten Formel für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsdichte zusammengefaßt. Die Abweichung dieser Werte von den extrapolierten Dichten dieser Arbeit ist nirgends größer als 3%, während in L 29 eine mögliche Fehlerbreite von fast 10% bei 1400 °C angegeben wird. Dagegen ist die Übereinstimmung mit L 39 schlecht. Die Abweichung beträgt bei 1500 °C über 10%.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung sind in Abb.7 als Isothermen dargestellt. Die Dreiecke markieren wiederum Meßpunkte aus L 27.

Auch für die Leitfähigkeit ist ein Vergleich mit der Literatur nur bei Sättigungsdruck möglich. Es sind nur zwei Hochtemperaturmessungen bis 750 °C (L 40) bzw. bis 1100 °C (L 41) bekannt. Diese wurden in L 29 zu einer Mittelwertkurve zusammengefaßt, von der sie nur um maximal $\pm 2\%$ abweichen. Die Übereinstimmung zwischen den auf Sättigungsdruck extrapolierten Leitfähigkeitswerten dieser Arbeit und dieser Mittelwertkurve ist außer für 300 °C (vgl. Kap. 6) ausgezeichnet. Die Literaturwerte sind als offene Kreise in die Abbildung eingezeichnet.

In Abb.8 sind die Ergebnisse der Thermokraftmessung graphisch dargestellt. Aus den in Tabelle 1 angegebenen Daten läßt sich wegen des relativ großen Fehlers der Thermokraftmessung (Kap. 6) keine eindeutige Druckabhängigkeit feststellen. Es wurde daher in der Abbildung nur eine Isobare eingezeichnet, die die mittlere absolute Thermokraft im Druckbereich dieser Arbeit in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt. Zum Vergleich sind zwei Meßpunkte bei 100 °C aus L 42 eingezeichnet. Die Abweichung liegt gut im Rahmen des Meßfehlers.

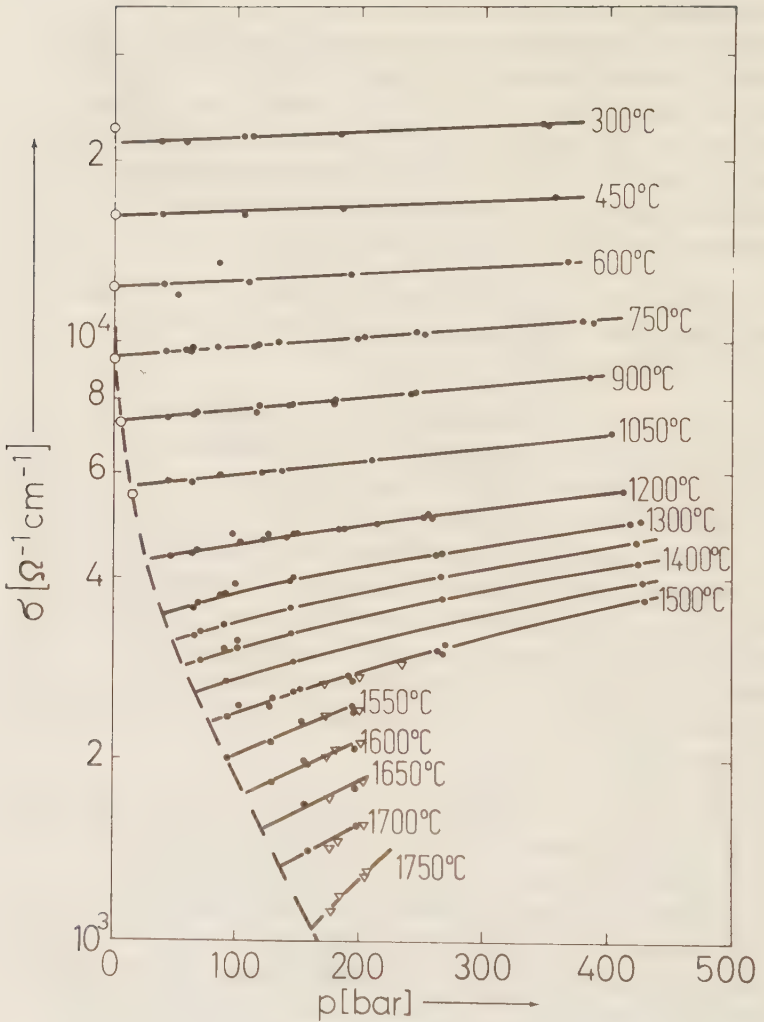


Abb.7: Spezifische elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Rubidiums, Isothermen.
(▽ L 27, ○ L 29)

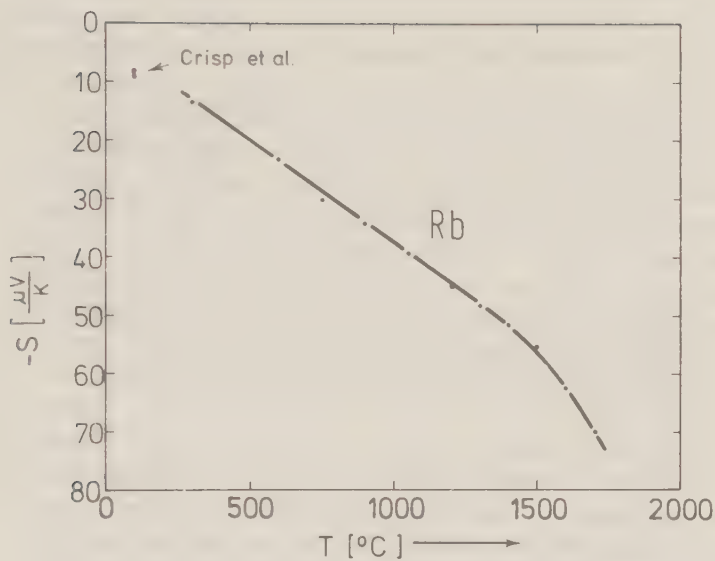


Abb.8: Absolute Thermokraft des flüssigen Rubidiums für 100- 400 bar in Abhängigkeit von der Temperatur, Literaturvergleich (L 42).

6. FEHLERDISKUSSION

Die Maximalfehler der Messungen von Temperatur, Druck, Dichte und Leitfähigkeit werden getrennt diskutiert. Sie können bei der Diskussion der gegenseitigen Abhängigkeiten dann entsprechend kombiniert werden. Insbesondere spielen die Fehler der Temperatur- und Druckmessung bei der Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit wegen der simultanen Messung keine Rolle. Zahlreiche Fehlerbeiträge wurden schon in den vorausgehenden Kapiteln relativ ausführlich diskutiert. Darauf wird durch die in Klammern angegebenen Kapitelnummern hingewiesen, die Fehler werden hier nur noch aufgelistet.

Temperatur: Der maximale Fehler $\Delta T^{1)}$ der Temperaturmessung ist im wesentlichen bestimmt durch den Eichfehler der Thermoelemente (3.7.2) und die mögliche Nichtlinearität des Gradientenverlaufs entlang der Zelle (3.4). Insgesamt ergibt sich $\Delta T = \pm 1\%$.

Druck: Der maximale Fehler Δp der Druckangaben beträgt 0,2% vom Endausschlag der Manometer (3.5), d.h. $\pm 0,5$ bar für Drucke bis 220 bar, ± 2 bar für höhere Drucke.

Dichte: Die Diskussion des maximalen Fehlers der Dichteangaben $\Delta \rho$ dieser Arbeit lehnt sich eng an die Ausführungen über die Auswertung der Dichtemessung in Kap. 4.2 an. Die dort eingeführte Nomenklatur wird

Fußnote 1) Zur Kennzeichnung des Fehlers einer Größe Z wird einfachheitshalber ein vorgesetztes Δ verwendet und zwar unabhängig davon, ob die Fehlerangabe relativ oder absolut erfolgt. (Dies richtet sich nach der Art des Fehlers und ist an der Maßeinheit zu erkennen.)

hier verwendet. Die zahlreichen möglichen Fehlerbeiträge werden zunächst aufgelistet und anschließend entsprechend zusammengefaßt.

▲M (T_r, p_r): Der Maximalfehler der Rubidiummasse in der Zelle am Referenzpunkt ist im wesentlichen durch die der Literatur entnommene Dichte bestimmt. Der additive Fehlerbeitrag, mit dem alle angegebenen absoluten Dichtewerte dadurch belastet werden, liegt bei $\pm 0,007 \text{ g/cm}^3$ (4.2).

▲V (T): Das Volumen der Zelle bei Raumtemperatur wird durch Eichen mit Quecksilber auf $\pm 0,02\%$ bestimmt. Dabei wird das Volumen in der Kapillare des Zellschäftes von $23 \pm 7 \text{ mm}^3$ (3.1) mitgemessen. Das in diesem Volumen befindliche Rubidium befindet sich im Bereich des sehr steilen Temperaturgradienten zwischen Zelle und Balg (3.4). Dem wird dadurch Rechnung getragen, daß ein Teil des Volumens der Kapillare dem Volumen der Meßzelle, der Rest dem Balg zugerechnet wird. Die Unsicherheit dieser Aufteilung schlägt sich folglich im Maximalfehler der Volumenbestimmung der Zelle nieder. Er beträgt damit $\pm 0,2\%$ (entsprechend $\pm 4 \text{ mm}^3$).

Die Temperaturabhängigkeit des Zellvolumens wurde aus den von der Herstellerfirma des Materials angegebenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechnet. Aus dem Vergleich mit sonstiger Literatur (L 43, p.418) ergibt sich ein Maximalfehler von 0,1%, bezogen auf das Zellvolumen. Insgesamt ist also

$$\Delta V(T) = \pm 0,3\%.$$

▲ $\rho(100^\circ\text{C}, \bar{p})$: Die Ungenauigkeit der der Literatur entnommenen Rubidiumdichte bei 100°C beträgt $\pm 0,3\%$ (4.2). Dieser systematische Fehler geht linear in alle gemessenen Dichtedifferenzen ein.

- ▲(ΔV_{Rb}): Der Maximalfehler der Bestimmung der Volumenänderung des Rubidiums im Balg setzt sich aus dem Meßfehler bei der Bestimmung der Höhenstandsdifferenzen Δh im Steigrohr und aus den Fehlerbeiträgen zusammen, die durch die notwendigen Korrekturen entstehen:
- ▲(Δh): Eichfehler (3.6), systematisch 0,25%; Anzeige- und Ablesefehler (3.6 und 3.7.1) insgesamt $\pm 0,2$ mm (d.h. $3 \text{ mm}^3 \text{ Hg}$), statistisch.
- ▲ α_{Hg} : Wegen der guten Konstanz der Balg- ($\pm 0,5^\circ\text{C}$, 3.3) und der Raumtemperatur ($\pm 1^\circ\text{C}$) wird die thermische Ausdehnung des Quecksilbers im Balg, im Steigrohr und in der Verbindungskapillare nicht korrigiert. Die Kontraktion des Hg, das beim Verlassen des Balgteils abgekühlt wird, kann recht genau korrigiert werden. Der gesamte Fehlerbeitrag liegt bei $\pm 0,1\%$.
- ▲ α_{Rb} : Wegen der Temperaturkonstanz des Balges nicht korrigiert. Fehler $\approx 10^{-4}$.
- ▲ κ_{Hg} : Die Kompressibilität von Hg ist sehr genau bekannt (L 43, p.436, L 44), der Fehlerbeitrag durch die Kompression des Hg in der Meßanordnung wird also durch die Ungenauigkeit der Bestimmung des eingefüllten Quecksilbervolumens dominiert. Er ist kleiner als $0,5 \text{ mm}^3/100 \text{ bar}$.
- ▲ κ_{Rb} : Die Kompressibilität des Rb bei 100°C wurde aus einer Messung von Bridgman (L 46) bei 50°C und eigenen Werten interpoliert zu $5,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$. Das Rubidiumvolumen im Balg wird aus Rubidumeinwaage und Zellinhalt erheblich genauer bestimmt. Es liegt bei 2 cm^3 , also ist
- ▲ $\kappa_{\text{Rb}} \leq 1 \text{ mm}^3/100 \text{ bar}$.

Der Gesamtfehler der absoluten Dichteangaben wird hauptsächlich bestimmt durch $\Delta M(T_r, p_r)$, $\Delta V(T)$, $\Delta \rho(100^\circ\text{C}, \bar{p})$ und $\Delta(\Delta h)$. Diese Beiträge gehen in verschiedener Weise in das Ergebnis ein, insgesamt ergibt sich ein Maximalfehler von $\pm 2\%$ für die angegebenen Absolutwerte (über 1500°C 3%).

In vielen Fällen, z.B. bei der Berechnung der isothermen Kompressibilität κ_T und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p oder bei der Betrachtung der Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit, ist nicht der Maximalfehler des Absolutwertes der Dichte entscheidend. Vielmehr werden hier Differenzen gebildet, in die additive Fehler gar nicht, systematische geringfügig, statistische aber, bei Subtraktion zweier relativ großer Meßwerte, in verstärktem Maße eingehen.

Die aus Tabelle 2 durch Bildung von Differenzenquotienten berechneten Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilitäten sind in Abb.13 im Kapitel 7.1.1 dargestellt. Die Ermittlung der darin eingezeichneten Fehlerbalken soll im folgenden am Beispiel von α_p dargelegt werden, um die verschiedene Gewichtung der einzelnen Fehlerbeiträge zu verdeutlichen. Die Berechnungsformel lautet:

$$-\alpha_p = \frac{\ln \rho_2 - \ln \rho_1}{T_2 - T_1}$$

Um eine möglichst gute Annäherung an differentielle Werte zu erhalten, wird zur Berechnung eines α_p - Wertes ein relativ kleines Temperaturintervall gewählt (bis 1200°C 150°C , darüber 100°C). ρ_2 und ρ_1 sind dann sehr ähnlich und man sieht leicht, daß in diesem Fall die im wesentlichen systematischen Fehlerbeiträge $\Delta M(T_r, p_r)$, $\Delta V(T)$, $\Delta \rho(100^\circ\text{C}, \bar{p})$, $\Delta \alpha_{\text{Hg}}$ und der systematische Anteil von $\Delta(\Delta h)$ vernachlässigt werden können gegen solche Fehler, die zufällig von Meßwert zu

Meßwert schwanken.

Der maximale Fehler von α_T und α_P ist daher im wesentlichen durch den statistischen Anteil von $\Delta(\Delta h)$ bestimmt, also von der Reproduzierbarkeit der Höhenstandsmessung des Quecksilbers im Steigrohr. Diese ist, wie angegeben, besser als $\pm 0,2$ mm, was 3 mm^3 oder 0,15% des Zellvolumens entspricht. Man kann nun die maximale auf Grund der Fehlerbetrachtung mögliche Variation von ρ_1 und ρ_2 mit entgegengesetzten Vorzeichen in die Berechnungsformel von α_P einsetzen und erhält so die Fehlerbalken in Abb.13. Da für die Berechnung der Koeffizienten ausgeglichene Meßwerte verwendet wurden, führt das Einsetzen der maximalen statistischen Schwankung einzelner Meßwerte zu einer sehr strengen Fehlerabschätzung für α_P und α_T , man kann daher davon ausgehen, daß die übrigen Fehlerbeiträge in diesem Maximalfehler eingeschlossen sind.

Im Falle der Kompressibilität ist die Unsicherheit der Korrekturen $\Delta \alpha_{Hg}$ und $\Delta \alpha_{Rb}$ zusätzlich zu berücksichtigen. Ihre Summe beträgt $\pm 1,5 \text{ mm}^3/100 \text{ bar}$, was bezogen auf das Zellvolumen etwa $\pm 8 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ entspricht.

Leitfähigkeit: Der Maximalfehler des für die Leitfähigkeitsmessung benutzten Lock- In- Verstärkers wird vom Hersteller mit 1% angegeben. Aus den Ergebnissen des Vergleichs zwischen Gleich- und Wechselstrommessung (3.7.2) kann man schließen, daß man bei $T \geq 750^\circ\text{C}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 1,5\%$ für die Absolutwerte der gemessenen Widerstände rechnen kann. Die sehr kleinen Widerstände bei tieferen Temperaturen sind mit einem Fehler von bis zu $\pm 5\%$ (300°C) behaftet.

Wie in Kapitel 2.1 bereits ausgeführt wurde, ist die Genauigkeit der aus diesen Widerständen berechneten Leitfähigkeiten (4.3) in erheblichem Maße von der Differenz der Widerstände der gefüllten und der leeren

Zelle abhängig, weil dadurch die Größe der notwendigen Korrektur des Hülsenwiderstandes R_H bestimmt wird. Dieser Zusammenhang ist in L 18 und L 19 quantitativ dargelegt und soll hier nicht wiederholt werden. Für die kleinste Rubidiumleitfähigkeit ergibt sich bei einem Widerstandsverhältnis $R_{\text{voll}}/R_{\text{leer}}$ von 1:2 und einer Reproduzierbarkeit der Widerstandsmessung von 0,5% ein Korrekturfehler von $\pm 1,5\%$.

Der Korrekturfehler für die R_z -Korrektur (4.3) ist bei den Molybdänzellen wegen des kleinen Abstandes zwischen den Elektroden und der Substanz von 0,6 mm (3.1) vernachlässigbar. Bei der Molybdän-Rhenium-Zelle beträgt der entsprechende Abstand $\pm 3,5$ mm (3.1), die Korrektur führt zu einem zusätzlichen Fehler von ca. 1%.

Einschließlich der in Kap. 4.3 behandelten Unsicherheit der Bestimmung der Zellkonstanten und eines kleinen Fehlers durch den verstärkten Ring in der Mitte der Molybdänzellen ergeben sich in den einzelnen Temperaturbereichen folgende Gesamtfehler:

$$\begin{aligned} T < 750^\circ\text{C}: & \pm 4...8\% \\ 750^\circ\text{C} < T < 1500^\circ\text{C}: & \pm 4\% \\ T > 1500^\circ\text{C}: & \pm 5\% \end{aligned}$$

Thermokraft: Der maximale Fehler der Thermokraftmessung ist wegen der kleinen zu messenden Spannungen und der kleinen Temperaturdifferenzen relativ hoch. Wegen der notwendigen Korrekturen ist er außerdem von der Leitfähigkeit des Rubidiums abhängig. Dieser Zusammenhang ist in L 19 ausführlich quantitativ dargelegt. Der maximale Fehler der Thermokraftangaben dieser Arbeit wächst nach einer entsprechenden Rechnung von 7% auf 10% mit steigender Temperatur im Meßbereich dieser Arbeit.

7. DISKUSSION

7.1 Zustandsgleichung

Die Genauigkeit der PVT- Messungen dieser Arbeit und der überstrichene Druckbereich reichen aus, um in einem weiten Bereich des Zustandsgebiets bis nahe an den kritischen Punkt ($1600^{\circ}\text{C} \approx 0,88 T_c$) die thermodynamischen Koeffizienten Kompressibilität $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ und Spannungskoeffizient $\gamma_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ zu berechnen.

Damit ist, soweit bekannt, erstmals bei einem flüssigen Metall in einem so weitem Gebiet, eine Diskussion der Zustandsgleichung möglich.

7.1.1 Herleitung einer semiempirischen Zustandsgleichung

Der Druck ist die Ableitung der freien Energie F nach dem Volumen bei konstanter Temperatur. Mit $F = U - TS$ (U = innere Energie, S = Entropie) gilt:

$$(1) \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Die Volumenableitung der inneren Energie wird üblicherweise als Binnendruck $P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ bezeichnet, für den Entropieterm wird im folgenden das Symbol $P_S = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ benutzt.

Nach der Maxwell'schen Beziehung für die freie Energie kann man die Volumenableitung der Entropie durch den Spannungskoeffizienten ausdrücken:

$$(2) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \gamma_V$$

Damit gilt:

$$(3) \quad P = - P_i + P_S = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Aus den gemessenen Spannungskoeffizienten und der zugehörigen Temperatur kann man also sofort den Entropieterm des Drucks p_s ("Entropiedruck") berechnen. Der Spannungskoeffizient ist die Steigung der entsprechenden Isochore (p - T - Kurve konstanter Dichte) und wird am besten aus einer Isochorendarstellung bestimmt. Die Isochoren des Rubidiums sind in Abb.9 dargestellt. Sie wurden erhalten, indem aus der Isobarendarstellung (Abb.6) die einer bestimmten Dichte entsprechenden p - T - Paare herausgelesen wurden. Man sieht, daß die Isochoren im Rahmen der Meßgenauigkeit gerade verlaufen. Folglich ist der Spannungskoeffizient einer bestimmten Dichte in dem gemessenen Bereich unabhängig von p und T (die Druck- und Temperaturunterschiede betragen dabei bis zu 400 bar und 100 °C).

Die Abhängigkeit des Spannungskoeffizienten von der Dichte ist in Abb.10 in der Form dargestellt, daß der reziproke Spannungskoeffizient $\gamma^{-1} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$ gegen das Molvolumen $V = M/\rho$ aufgetragen wurde (M = Molekulargewicht = 85,47 g/mol, V bezeichnet durchgehend das Volumen pro Mol).

Die Meßpunkte liegen mit sehr guter Genauigkeit auf einer Geraden, deren Steigung der reziproken Gaskonstanten $R^{-1} = (N_L \cdot k_B)^{-1}$ entspricht. Lediglich für die größten Volumina (die $\rho < 0,7 \text{ g/cm}^3$ entsprechen) ergibt sich eine gewisse Abweichung, die aber innerhalb der Fehlergrenzen von γ_V liegt. Bildet man das Reziproke der Geradengleichung, so erhält man:

$$(4) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b} \quad ; \quad b = \text{const.} \approx 50 \text{ cm}^3$$

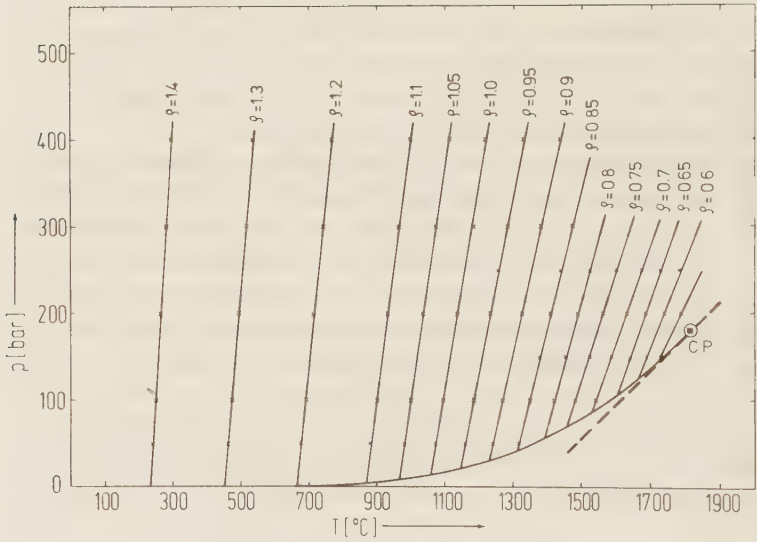


Abb.9: Isochoren des flüssigen Rubidiums.

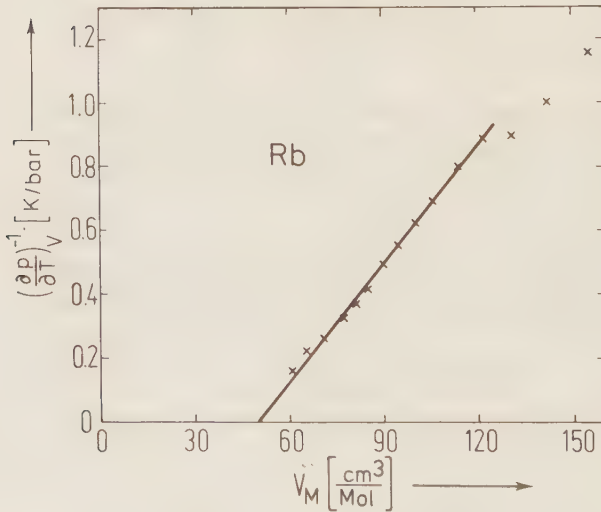


Abb.10: Reziproker Spannungskoeffizient γ_v von Rb, aufgetragen gegen das Molvolumen.

Da $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, wie erwähnt, nicht explizit von T abhängt, kann man (4) sofort über T integrieren und erhält:

$$(5) \quad p = \frac{RT}{V - b} + f(V)$$

$f(V)$ ist temperaturunabhängig, hängt aber in unbekannter Weise vom Volumen ab. Man kann (4), statt zu integrieren auch in (3) einsetzen und erhält:

$$(6) \quad p = -\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + \frac{RT}{V - b}$$

Folglich kann man die unbekannte Funktion $f(V)$ mit dem Binnendruck identifizieren, dieser ist also nicht explizit von der Temperatur abhängig¹⁾.

Die Gleichungen (3) und (6) bilden zwei Möglichkeiten, aus den Messungen die Volumenabhängigkeit von $p_i = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T$ zu bestimmen. Einmal kann man in (3) die gemessenen Spannungskoeffizienten und irgendwelche p-T- Paare auf der entsprechenden Isochoren einsetzen, um $p_i = T\gamma_V - p$ zu erhalten. Die so erhaltenen Binnendrucke sind in Abb.11 mit Dreiecken gekennzeichnet. Zweitens kann man $p_i(V)$ durch Einsetzen beliebiger PVT- Meßwerte in (6) erhalten. Die auf diesem Wege mit Werten aus Tabelle 2 berechneten Binnendrucke sind in Abb.11 als Punkte markiert.

Fußnote 1) Man sieht leicht, daß dies eine Folge des geraden Isochorenverlaufs ist. Schreibt man (3) $p = T\gamma_V - p_i$, so ist p_i bei konstantem γ_V gerade der Schnittpunkt der Isochoren mit der Ordinate in Abb.9. Dieser ist bei geraden Isochoren nur vom Volumen abhängig.

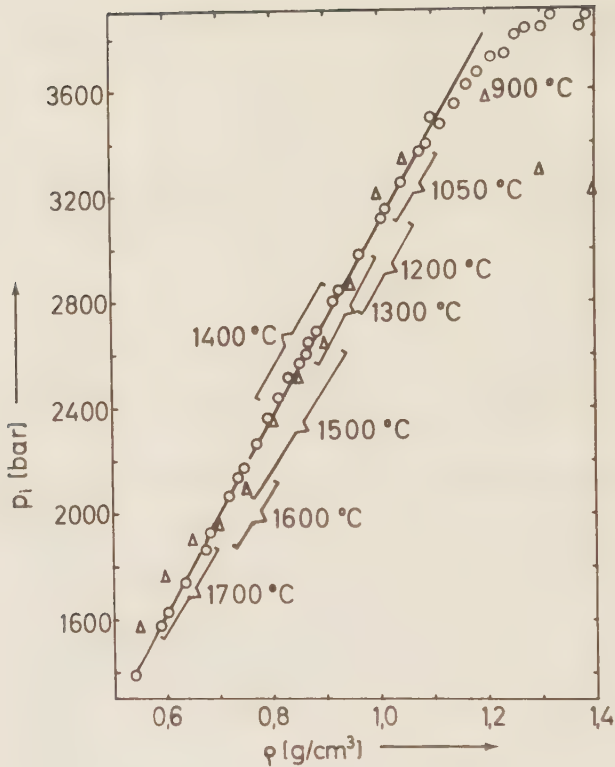


Abb.11: Binnendruck p_i von Rb, aufgetragen gegen die Dichte; berechnet nach Gleichung (3) Δ und (6) $\circ$.

Diese Punkte liegen für Dichten zwischen 0,55 und 1,1 g/cm³ mit sehr guter Näherung auf einer Geraden. Im gleichen Dichtebereich stimmen die aus (3) berechneten Werte mit den aus (6) berechneten gut überein. Für Dichten $\rho > 1,2$ g/cm³ ergibt sich dagegen eine große Abweichung sowohl von der linearen Dichteabhängigkeit des Binnendruckes p_i , als auch zwischen beiden Berechnungsverfahren.

Die Übereinstimmung der nach den Gleichungen (3) und (6) berechneten Punkte bestätigt, daß sich der Entropieterm des Drucks für $\rho < 1,2 \text{ g/cm}^3$ gut mit $p_s = RT/(V-b)$ beschreiben läßt. Darüberhinaus wird durch Abb.11 auch zusätzlich belegt, daß der Binnendruck im gleichen Dichtebereich nur vom Volumen, nicht aber von der Temperatur abhängt. Die eingezeichneten Klammern zeigen die Temperatur an, bei der die verwendeten Dichten gemessen wurden. Es ist keinerlei systematische Abweichung zwischen den Punkten zu erkennen, die gleicher Dichte und bis zu 200°C verschiedenen Temperaturen (und entsprechend verschiedenen Drucken) entsprechen. Dadurch wird der gerade Isochorenverlauf, der möglicherweise auch durch die zweimalige kreuzweise Auftragung, die zur Gewinnung der Isochoren aus Isothermen nötig ist, hätte vorgespiegelt sein können, zusätzlich bestätigt.

Aus Abb.11 ergibt sich somit, daß der Binnendruck p_i über einen weiten Bereich eine lineare Funktion der Dichte ist ($p_i = a/V - k$). Die Zustandsgleichung des Rubidiums sollte sich also durch die Form

$$(7) \quad p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V} + k$$

beschreiben lassen.

Die Konstanten kann man aus Abb.10 und 11 bestimmen zu:
 $b = 50 \text{ cm}^3$; $a = 3,15 \cdot 10^5 \text{ bar} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$; $k = 608 \text{ bar}$.

Die Übereinstimmung dieser Funktion mit den Meßergebnissen wurde durch numerisches Anpassen der Funktion (7) an die Meßpunkte¹⁾ überprüft. Das Ergebnis ist

Fußnote 1) Für die Durchführung der Computerrechnungen dieser Arbeit danke ich meinen Kollegen G. Schönherr und M. Zillgitt.

in Abb.12 dargestellt. Die vom Computer bestimmten optimalen Konstanten sind:
 $b = 52,51 \text{ cm}^3$; $a = 3,654 \cdot 10^5 \text{ bar} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$; $k = 914,7 \text{ bar}$.
 Wenn im folgenden auf Gleichung (7) verwiesen wird, wird stets die Verwendung dieser Zahlenwerte für die Konstanten impliziert.

Überraschenderweise stimmen die in Abb.12 eingezeichneten Isothermen, die nach (7) berechnet wurden, nicht nur in dem erwarteten Dichtebereich, sondern nahezu überall, mit den Meßpunkten ausgezeichnet überein. Lediglich für $T > 1700^\circ\text{C}$ werden die gemessenen Daten nicht gut wiedergegeben. Bei näherer Betrachtung erkennt man, daß außerdem die Steigung der gerechneten Isothermen im Bereich hoher Dichten systematisch kleiner ist, als dies den Meßpunkten entspricht. Die Kompressibilität des Rubidiums ist also hier größer als die nach (7) berechnete.

Die Koeffizienten γ_v , α_T und α_p kann man leicht aus (7) explizit herleiten. Für α_T und α_p gilt:

$$(8) \quad -\alpha_T = \frac{1}{\frac{a}{v} - \frac{v}{v-b} (p + \frac{a}{v} - k)} \quad \alpha_p = \frac{R \cdot v}{(p-k) v^2 + b \cdot a}$$

In Abb.13 sind die Volumenkoeffizienten in Abhängigkeit von der Dichte dargestellt. Die experimentellen Werte, die man durch Bildung von Differenzenquotienten aus den Werten der Tabelle 2 erhält, sind als durchgezogene Kurven eingezeichnet. Die angegebenen Fehlerbalken wurden in Kap. 6 begründet. Die unterbrochenen Linien wurden nach den Formeln (8) und (4) berechnet. In Übereinstimmung mit Abb.12 ergeben sich für $\rho < 0,7 \text{ g/cm}^3$ größere Abweichungen. Außerdem werden der Spannungskoeffizient und die Kompressibilität für $\rho > 1,2 \text{ g/cm}^3$ nur relativ schlecht durch (7) beschrieben (der Abweichung von γ_v nach oben entspricht

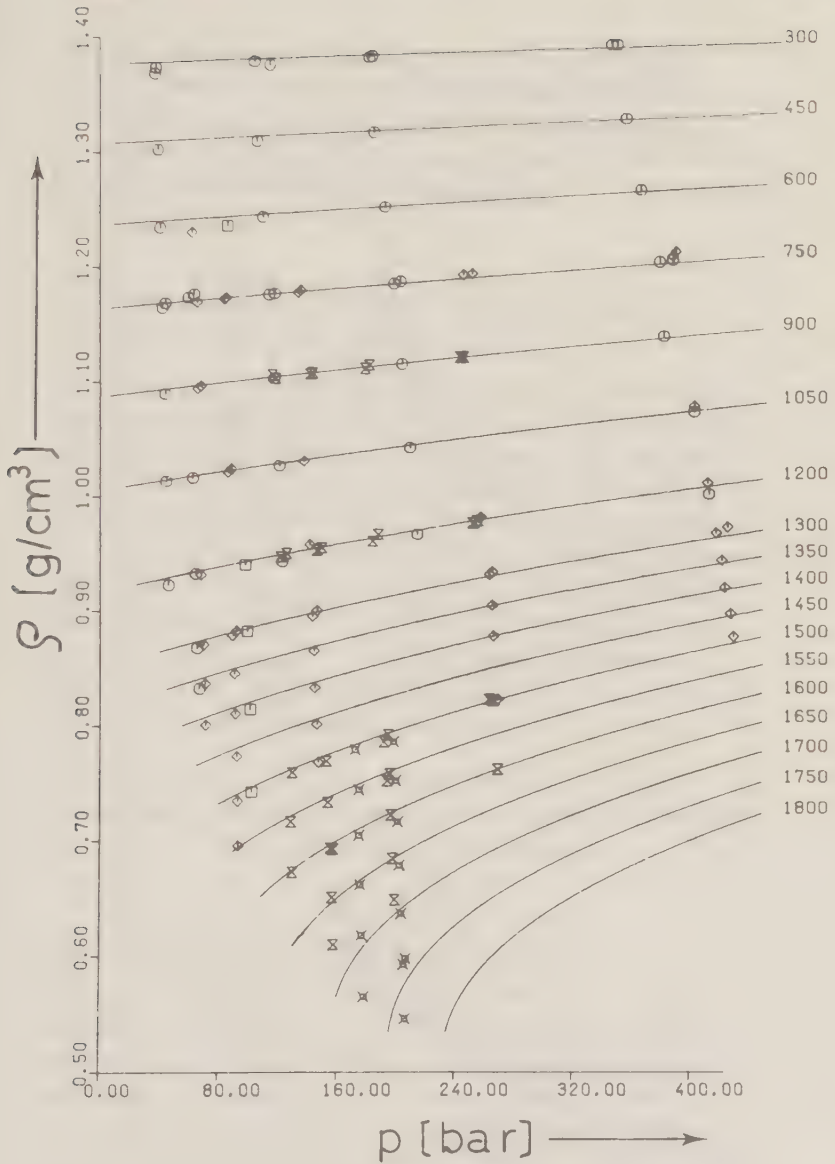


Abb.12: Dichteisothermen (Temperaturangaben in $^{\circ}\text{C}$) des flüssigen Rb nach numerischer Anpassung an (7). Die verschiedenen Zeichen markieren Meßpunkte von verschiedenen Zellen ($\times$ L27).

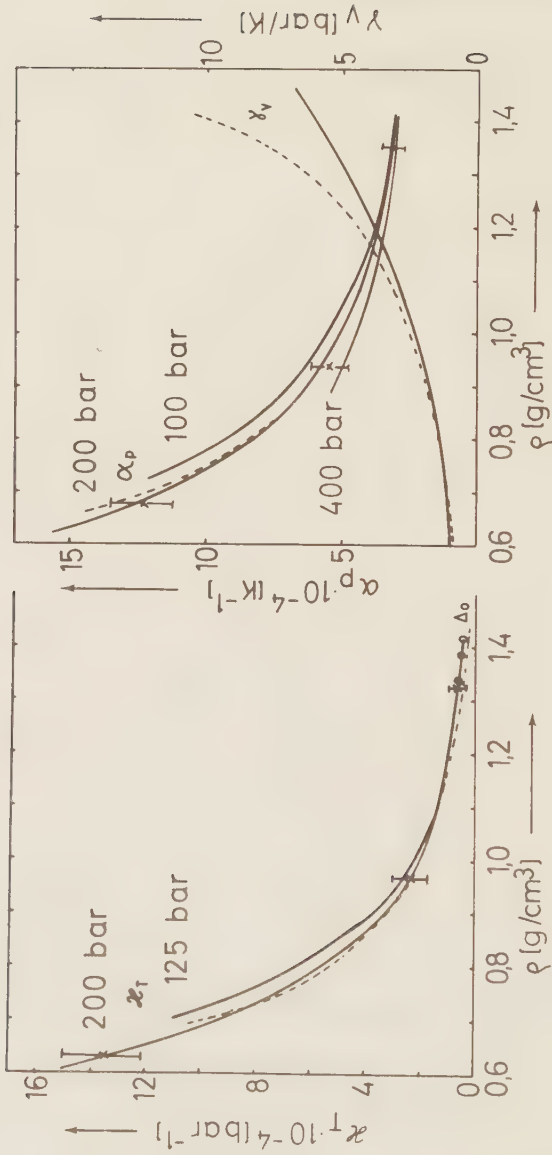


Abb. 13: Volumenkoeffizienten α_p , α_T und Spannungskoeffizient γ_v des flüssigen Rb als Isobaren. Die unterbrochenen Linien sind für 200 bar gerechnet nach (4) und (8). Literaturvergleich für α_p : $\bullet$ L 45, Δ L 46.

wegen $\gamma_r = - \frac{\alpha_r p}{\alpha_r}$ eine entsprechende Abweichung von α_r nach unten). Im übrigen ist die Übereinstimmung der gemessenen und gerechneten Werte ausgezeichnet. Die Abweichung der Meßwerte von den wenigen bisher vorliegenden Kompressibilitätsmessungen (L 45,46) ist sehr gering.

7.1.2 Zusammenhang zwischen Zustandsgleichung und zwischenatomarer Wechselwirkung

Die gefundene Zustandsgleichung stellt eine bequeme Möglichkeit dar, Rubidiumdichten, auch etwas über den Druckbereich der Messung hinaus, mit guter Genauigkeit zu berechnen. Es ist keineswegs selbstverständlich, daß eine physikalische Funktion zweier Variablen $p(V,T)$ in einem größeren Gebiet durch eine so einfache Gleichung mit nur drei Konstanten beschrieben werden kann. Andererseits ist aber aus dem Bisherigen nicht zu ersehen, in wieweit diese einfache Gleichungsform z.B. für die Alkalimetalle typisch ist und durch die atomaren Wechselwirkungen gedeutet werden kann.

Qualitativ erhält man durch den Vergleich mit der Van der Waals'schen Zustandsgleichung einige weitere Aufschlüsse. Nach p aufgelöst lautet sie:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Der erste, T - abhängige und abstoßende Term wird als Druck eines Gases nicht wechselwirkender harter Kugeln gedeutet, denen auf Grund ihres im Gegensatz zum idealen Gas endlichen Eigenvolumens nur das um das "Kovolumen" b verminderte Volumen zur Verfügung steht. Dies führt zu einer Druckerhöhung. Die Übereinstimmung dieses Terms mit dem den Entropiedruck beschreibenden ersten Term von (7) ist offensichtlich. Man wird $b = 52,51 \text{ cm}^3$

also versuchsweise als Kovolumen des flüssigen Rubidiums deuten. Der Durchmesser entsprechender van der Waals- Kugeln ergibt sich aus $b = N_L \cdot 2/3 \pi d^3$ zu $d = 3,47 \text{ \AA}$ (vgl. Standardionendurchmesser von Rb = $2,96 \text{ \AA}$, L 47, Tab.3.8). Das gefundene b entspricht fast genau dem Molvolumen des Rubidiums am absoluten Nullpunkt ($V(5 \text{ K}) = 52,47 \text{ cm}^3$).

Der zweite Term der van der Waals- Gleichung, der durch den anziehenden Term der zwischenatomaren Wechselwirkung bestimmt wird, ist wie $p_i = a/V - k$ aus (7) explizit nur vom Volumen abhängig. Die beim Metall niedrigere Potenz in V kann man qualitativ damit deuten, daß die Wechselwirkung langreichweitiger (vgl. große Kohäsionsenergie) ist als etwa in Argon, für das die van der Waals- Gleichung bei nicht zu hohen Drucken näherungsweise gilt.

Um die für Rb vorherrschende Potenz der V - Abhängigkeit der anziehenden Wechselwirkung zu bestimmen, wurde eine numerische Anpassung der Meßpunkte an die Funktion

$$(7a) \quad p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^k}$$

mit Variation der Konstanten b , a und k versucht. Wie Abb.14 zeigt, lassen sich mit dieser Funktion und den dort angegebenen Werten für die Konstanten die gemessenen Dichten für $\rho > 0,85 \text{ g/cm}^3$ recht gut beschreiben.

b entspricht also fast genau dem für Gleichung (7) gefundenen Wert, während die anziehende Wechselwirkung statt mit $p_i = a/V - k$ ebenso gut im Bereich hoher Dichten mit $p_i = a/V^{1,3}$ beschrieben werden kann. Daß sich die Potenz 1,3 der anziehenden Wechselwirkung

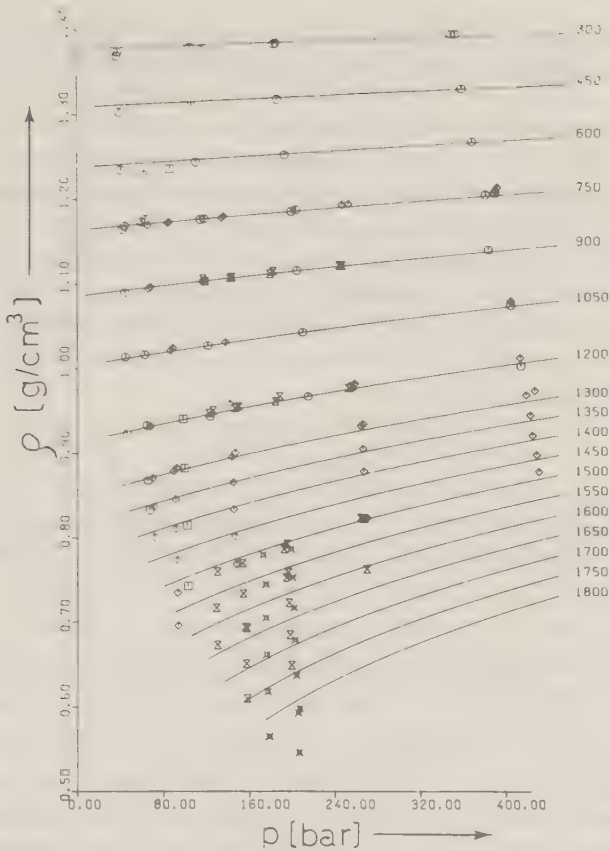


Abb.14 Isothermen der Dichte des Rubidiums nach numerischer Anpassung an (7a) mit
 $b = 52,79 \text{ cm}^3$; $a = 1,153 \cdot 10^6 \text{ bar} \cdot \text{cm}^3$, $k = 1,31$

für $\rho < 0,85 \text{ g/cm}^3$ offenbar ändert, kann man möglicherweise auf eine Änderung der zwischenatomaren Wechselwirkung zurückführen. Eine solche Änderung wird im Gebiet kleiner Dichten erwartet. Bei der Dichte $0,85$ beträgt die elektrische Leitfähigkeit nur noch $3000 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die daraus berechnete mittlere

freie Weglänge der Elektronen ist nur noch etwa doppelt so groß wie der zwischenatomare Abstand (s. Kap. 7.2).

Um die makroskopischen Eigenschaften flüssiger Metalle quantitativ mit der zwischenatomaren Wechselwirkung zu verknüpfen, kann man ähnlich wie bei isolierenden Flüssigkeiten einen Paarpotentialansatz benutzen, wenn man bestimmte zusätzliche Annahmen über das Potential macht (Kap. 7.1.4). Danach setzt sich das eigentlich von allen Koordinaten $\mathcal{N}$ aller Teilchen abhängende Potential in der Flüssigkeit aus einer Summe von Paarpotentialen zusammen:

$$U(\mathcal{N}) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij})$$

In entsprechender Weise wird angenommen, daß die Struktur der Flüssigkeit durch eine Paarverteilung, nämlich durch die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ beschrieben werden kann. $g(r)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der in einem bestimmten Abstand r von einem beliebigen Flüssigkeitsteilchen ein zweites Teilchen gefunden wird.

Diese Annahmen erlauben die Lösung des Konfigurationsintegrals und damit die Berechnung der makroskopischen Gleichgewichtseigenschaften. Speziell für die Zustandsgleichung ergibt sich die sogenannte "Druckgleichung" (L 2):

$$(8) \quad p = nkT - \frac{n^2}{6} \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) dr$$

Prinzipiell ist leicht einzusehen, daß auch die Struktur der Flüssigkeit vom zwischenatomaren Potential ihrer Teilchen abhängt. Die quantitative Verknüpfung des Paarpotentials $u(r)$ und der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ erfordert jedoch Annahmen über die Dreiteilchenwechselwirkung und ist deshalb nur näherungsweise möglich. Man kann die verschiedenen existierenden Näherungen für den $u(r)$ - $g(r)$ - Zusammen-

hang durch Vergleich mit "Computerexperimenten", beispielsweise nach der molekulardynamischen Methode, oder mit experimentellen Befunden überprüfen. Dabei liefert die von Percus und Yevick (PY) angegebene Näherung (L 48) besonders gute Ergebnisse. Beispielsweise ergibt eine numerische Berechnung der Struktur von Argon in PY- Näherung bei Annahme des Lennard-Jones- Potentials eine recht gute Obereinstimmung mit dem Experiment (L 2, S.79). Auch die resultierende Zustandsgleichung stimmt mit der im Computerexperiment bestimmten gut überein (L 49).

7.1.3 "Entropiedruck" und Potential harter Kugeln

Das Wechselwirkungspotential der Metallionen ist von der Dichte der freien Elektronen abhängig. Ein dichte-unabhängiger Paarpotentialansatz wie bei den Edelgasen ist deswegen für Metalle nicht möglich (vgl. Kap. 7.1.4).

Speziell zur Beschreibung der Struktur einfacher flüssiger Metalle kann aber trotzdem ein sehr einfaches Potential, nämlich das Potential harter Kugeln:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r < d_{hs}/2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad d_{hs} = \text{Kugeldurchmesser}$$

mit gutem Erfolg verwendet werden. Für dieses Potential läßt sich die PY- Gleichung analytisch lösen (L 50,51). Damit kann man die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ oder deren Fouriertransformierte, den Strukturfaktor $S(q)$, als analytische Gleichung in Abhängigkeit vom einzigen Parameter des Potentials, dem Kugeldurchmesser d_{hs} , angeben. Der Strukturfaktor der Alkalimetalle am Schmelzpunkt läßt sich auf diese Weise in guter Näherung beschreiben (L 52). Durch Einsetzen des Potentials

und der entsprechenden radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ in (8) erhält man die Zustandsgleichung harter Kugeln (L 51):

$$(9) \quad \frac{pV}{RT} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}$$

Eine zu (8) äquivalente Gleichung, die "Kompressibilitätsgleichung", kann man auf einem anderen Weg im Rahmen der statistischen Mechanik herleiten. Ihre Lösung in PY- Näherung für harte Kugeln lautet (L 51):

$$(9a) \quad \frac{pV}{RT} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$$

η ist die Packungsdichte der harten Kugeln. Sie ist durch $\eta = \pi/6 \cdot n \cdot d_{hs}^3$ über die Teilchenzahldichte n eindeutig mit dem Kugeldurchmesser verknüpft. Da n für die Modells substanz und für die reale Flüssigkeit sinnvollerweise gleichgesetzt wird, ist η kein unabhängiger Parameter.

Die Gleichungen (9) und (9a) sollten für exakten $u(r)$ - $g(r)$ - Zusammenhang zum gleichen Ergebnis führen, ihre Übereinstimmung ist also ein Maß für die Qualität der gewählten Näherung (L 51). Sie ist für die PY- Näherung besser als für andere bekannte $g(r)$ - $u(r)$ - Zusammenhänge. Für die höchsten bei Alkalimetallen vorkommenden Packungsdichten ($\eta = 0,45$) liegt die Differenz von (9) und (9a) bei 17%. Mit abnehmendem η wird die Übereinstimmung schnell besser.

Da das Potential der harten Kugeln keine anziehende Wechselwirkung aufweist, ist die innere Energie einer Flüssigkeit harter Kugeln (wie beim idealen Gas) unabhängig vom Volumen, d.h. der Binnendruck verschwindet ($p_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$). Es erscheint daher sinnvoll, den Entropieterm des Drucks $p_s = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ mit dem Druck entsprechender harter Kugeln zu vergleichen. Zu diesem Zweck ist der Parameter d_{hs} in geeigneter Weise zu bestimmen.

Eine Möglichkeit dazu bietet der bekannte Zusammenhang zwischen dem langwelligen Grenzfall des Strukturfaktors $S(0)$ und der Kompressibilität, da $S(0)$ über η eindeutig mit d_{hs} verbunden ist (L 52):

$$(10) \quad nkT \chi_r = S(0) = \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2}$$

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung von d_{hs} besteht darin, denjenigen Durchmesser harter Kugeln zu ermitteln, mit dem der experimentell bestimmte Strukturfaktor am besten beschrieben wird. In neuester Zeit wurden Messungen des Strukturfaktors von Rb zwischen $q = 0,2$ und $q = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ bei Temperaturen bis zu 1400 K veröffentlicht.

Die Ergebnisse dieser Messung (L 53) werden in Abb.15

wiedergegeben. Der Abnahme und Verbreiterung des Maximums mit abnehmender Dichte entspricht eine ähnliche Veränderung in $g(r)$, d.h. die "Schale nächster Nachbarn" wird immer weniger ausgeprägt, die Struktur nähert sich dem Zustand statistischer Verteilung $S(q) \equiv 1$ an.

Die Durchmesser harter Kugeln, die nach Angabe der Autoren die gemessene Struktur optimal beschreiben, sind in Abb.16 zusammen mit den nach (10) aus der Kompressibilität berechneten d_{hs} -Werten gegen den durch r_s (Definition s. Unterschrift der Abbildung) ausgedrückten zwischenatomaren Abstand aufgetragen.

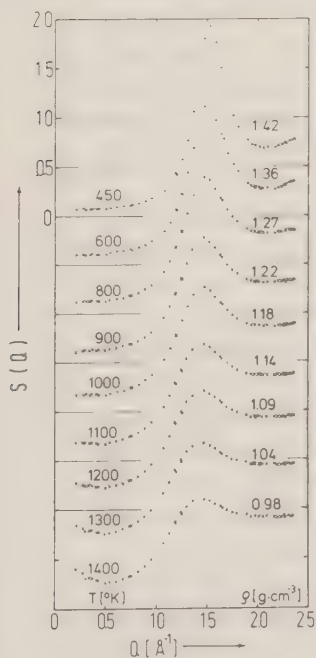


Abb.15

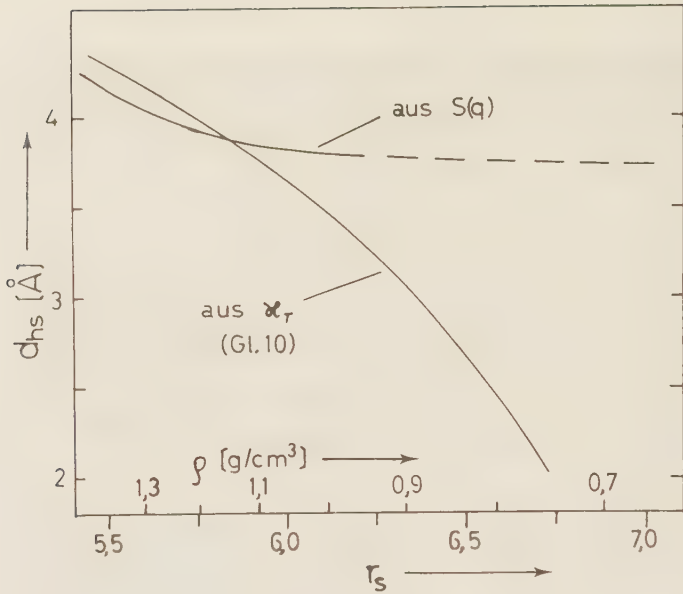


Abb. 16: Harte- Kugel- Durchmesser d_{hs} in Abhängigkeit vom interatomaren Abstand (ausgedrückt durch den "Radiusparameter" r_s , der definiert ist durch: $4/3\pi(r_s \cdot a_H)^3 = n^{-1}$; $a_H = 0,529 \text{ \AA}$).

Bei relativ geringem Atomabstand (entsprechend hoher Dichte $\rho > 1,2 \text{ g/cm}^3$) stimmen beide d_{hs} - Kurven relativ gut überein. Mit abnehmender Dichte wird der Verlauf aber sehr verschieden und der nach (10) bestimmte Kugeldurchmesser strebt schnell sehr kleinen Werten zu. Die entsprechende Packungsdichte η wird für $\rho < 0,75 \text{ g/cm}^3$ sogar negativ. Dieses unphysikalische Ergebnis zeigt, daß die Kompressibilität und $S(0)$ von Rb wohl in der Nähe des Schmelzpunktes (L 54), nicht aber über einen weiteren Dichtebereich mit harten Kugeln in PY- Näherung beschrieben werden können. Der der Struktur angepaßte Kugeldurchmesser d_{hs} fällt zunächst relativ schnell mit abnehmender Dichte, die Änderung wird dann aber geringer, so daß eine Extrapolation zu den nicht

im Meßbereich der Strukturmessung liegenden Dichten dieser Arbeit gerechtfertigt erscheint.

Die mit Hilfe dieser an $S(q)$ angepaßten d_{hs} -Werte nach (9) und (9a) berechneten Entropiedrucke sind in Abb.17 im Vergleich zu dem experimentell gefundenen Zusammenhang $p_s = RT/(V-b)$ in der Form dargestellt, daß p/RT (in cm^{-3}) gegen die Dichte aufgetragen wurde. Man sieht, daß die experimentell gefundene Kurve nur etwa soviel nach oben von der nach (9a) berechneten abweicht, wie die beiden theoretischen Kurven voneinander. Für kleine Dichten (und demzufolge kleine η) ist die Übereinstimmung zwischen allen drei Kurven ausgezeichnet.

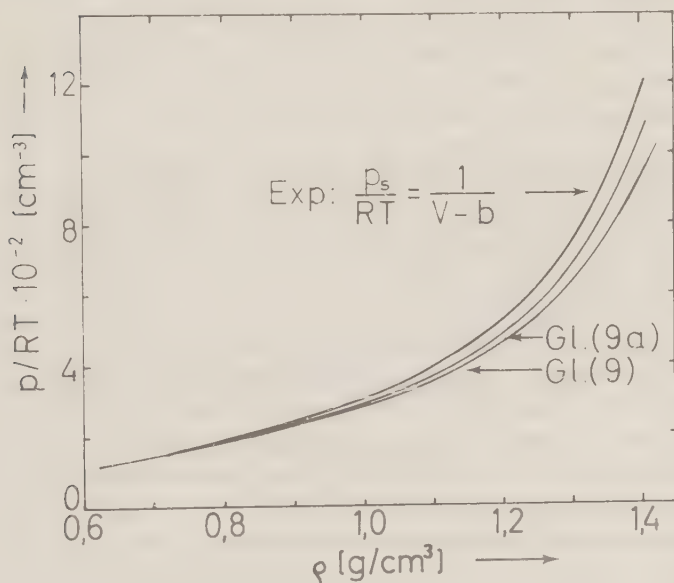


Abb.17: "Entropiedruck" p_s/RT . Vergleich des experimentell gefundenen Zusammenhangs mit den nach (9) und (9a) berechneten Werten.

Der Entropieterm des Drucks läßt sich also recht gut mit dem Modell harter Kugeln beschreiben, wenn man den gleichen Kugeldurchmesser annimmt, der die Struktur beschreibt. Dieser Durchmesser ist aber von der Temperatur und/ oder Dichte abhängig, wobei beide Einflüsse wegen des zu kleinen Druckbereichs des Strukturexperiments experimentell nicht getrennt werden können. Daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit abnehmender Dichte immer besser wird, kann man darauf zurückführen, daß mit steigender Temperatur und abnehmender Dichte der Entropiedruck des Rubidiums ebenso wie seine Struktur dem Grenzwert des idealen Gases zustrebt. Für $\eta = 0,1$ ($\rho_{R5} \approx 0,6 \text{ g/cm}^3$) unterscheiden sich (9) und (9a) nur noch um etwa 50% vom Druck des idealen Gases.

Die gefundene Übereinstimmung kann man auf Grund der folgenden drei Beobachtungen möglicherweise auf andere einfache flüssige Metalle verallgemeinern:

1. Der Strukturfaktor aller Alkalimetalle läßt sich, wie Ashcroft und Lekner (L 52) gezeigt haben, am Schmelzpunkt mit der gleichen Packungsdichte $\eta = 0,45$ beschreiben. Setzt man in die Beziehung zwischen η und d_{hs} den zwischenatomaren Abstand $a = n^{-1/3}$ für n ein, so erhält man $\eta = \pi/6 \cdot d_{hs}^3/a^3$. Wenn also die Packungsdichte η , mit der die Struktur optimal beschrieben wird, für alle Alkalimetalle die gleiche ist, so verhalten sich die den einzelnen Elementen entsprechenden optimalen Durchmesser harter Kugeln d_{hs} wie ihre zwischenatomaren Abstände. Das heißt, die Struktur der Alkalimetalle ist bis auf eine Maßstabsänderung ähnlich.

2. Nach Silbert et al. (L 55) kann man die Entropie zahlreicher einfacher flüssiger Metalle (Alkalimetalle, Ag, Au, Zn, Cd, Al, In, Te, Pb, Sn, Sb) mit dem Modell

harter Kugeln über einen Temperaturbereich von mehreren hundert Grad recht gut mit dem gleichen $\eta(T)$ -Zusammenhang beschreiben, der die gemessenen Strukturfaktoren beschreibt. Druck und Entropie harter Kugeln stehen in einem eindeutigen Zusammenhang (L 56, Gl. 9; $f(\eta) = -S(\eta)/k$, vgl. L 57):

$$p(\eta) = nkT \left(1 - \frac{2}{k} \frac{dS_{\eta}}{d\eta} \right)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß $\left(\frac{\partial F}{\partial \eta} \right)_{T, \rho} = 0$ (L 56).

3. In jüngster Zeit wurde mit der Apparatur dieser Arbeit die Dichte des Cäsiums in einem breiteren Zustandsgebiet bis nahe an den kritischen Punkt bestimmt (L 27). Die ersten Ergebnisse lassen darauf schließen, daß auch bei diesem Alkalimetall der Entropieterm des Drucks näherungsweise durch $p_s = RT/(V-b)$ beschrieben werden kann, wobei b wiederum ziemlich genau dem Molvolumen am absoluten Nullpunkt entspricht.

Diese drei Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß die Entropie, der entsprechende Term des Drucks (bzw. der Spannungskoeffizient, vgl. L 54) und die Struktur einfacher flüssiger Metalle möglicherweise auch weit oberhalb des Schmelzpunktes mit dem Modell harter Kugeln unter Verwendung des gleichen d_{ns} recht gut beschrieben werden können. Um diese Vermutung zu prüfen, wären weitere Dichtemessungen bei erhöhten Temperaturen und unter Druck wünschenswert.

7.1.4 Binnendruck in Pseudopotentialrechnung

Der Binnendruck $p_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ ist von der Änderung der zwischenatomaren Wechselwirkung mit zu- und abnehmendem Teilchenabstand abhängig. Wegen der im Metall vorhandenen freien Elektronen, deren freie Beweglichkeit auf die Annäherung der Ionen zurückzuführen ist (tight binding Modell, L 47), ist diese Wechselwirkung prinzipiell eine Mehrteilchenwechselwirkung. Eine Benand-

lung mit einem einfachen dichte- und temperaturunabhängigen Paarpotentialansatz $u(r)$ ist deswegen, wie im letzten Abschnitt bereits erwähnt, nicht möglich. Man behandelt deswegen ein flüssiges Metall wie ein Zweikomponentensystem aus Ionen und Elektronen, wobei üblicherweise angenommen wird, daß das entartete Elektronengas eine Abschirmung des Ionenpotentials bewirkt. Dieses abgeschirmte Potential der Metallionen ist dann natürlich explizit von der Elektronendichte und damit, wegen der Ladungsneutralität, von der Ionendichte abhängig: $u(r,n)$.

Die Berechnung von Potentialen in Metallen stützt sich heute allgemein auf die Pseudopotentialtheorie. Danach ist es gerechtfertigt, das Potential der Metallionen, in dem sich die Elektronen bewegen, überall als klein gegen deren kinetische Energie anzunehmen, obwohl das wahre Potential in Kernnähe Singularitäten aufweist. Diese Annahme wurde von Harrison (L 12) mit der Bedingung der Orthogonalität der Wellenfunktionen der freien Elektronen und der gebundenen Elektronen der Ionen theoretisch begründet.

Gestützt auf diese Annahme kann man die Elektronenzustände im Metall, ähnlich wie beim Modell fast freier Elektronen im Festkörper, in eine Reihe von ebenen Wellen entwickeln, also eine Störungsrechnung auf der Basis freier Elektronen durchführen. Der prinzipielle Unterschied zum Festkörper besteht darin, daß das Ionenpotential hier nicht mehr streng periodisch sein muß, um die Rechnung möglich zu machen, sondern lediglich als klein angenommen wird.

Die Gesamtenergie der Elektronen im Potential der Ionen wird im folgenden nach Harrison in Störungsrechnung zweiter Ordnung berechnet. Die Wechselwirkung

der Ionen untereinander wird in der von Ashcroft et al. (L 13,58) angegebenen Weise in die Gesamtenergie einbezogen. Die Berechnung folgt auch im übrigen dem in diesen Arbeiten angegebenen Formalismus. Auf die Einzelheiten der Herleitung kann hier nicht eingegangen werden, hierzu sei zusätzlich zu der zitierten Literatur auf L 14 und 59 verwiesen. Die prinzipiellen Schritte werden aber im folgenden kurz geschildert, unter anderem um in die verwendete Nomenklatur einzuführen.

Man geht von der Energie eines freien Elektrons aus, dessen Wellenfunktion eine ebene Welle ist. Im Zustand $\vec{k}$ hat es die rein kinetische Energie $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$. Wird das Elektron in ein relativ zu seiner kinetischen Energie kleines Potentialfeld $U(r)$ gebracht, so kann man seine Wellenfunktion in dem Potentialfeld als Reihe ebener Wellen darstellen, deren Wellenvektoren sich von $\vec{k}$ durch einen Vektor $\vec{q}$ unterscheiden: (q nimmt alle durch die Randbedingungen erlaubten Werte an). Hier interessiert aber nur die Energieänderung der Elektronen in dem Feld, die in zeitunabhängiger Störungsrechnung zweiter Ordnung gegeben ist durch:

$$\Delta E_k = \langle \vec{k} | U(\vec{r}) | \vec{k} \rangle + \sum_{q \neq 0} \frac{\langle \vec{k} | U(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle \vec{k} + \vec{q} | U(\vec{r}) | \vec{k} \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2)}$$

Die Aufgabe besteht nun darin, die Matrixelemente im Term zweiter Ordnung für jeden besetzten Elektronenzustand $k \leq k_F$ (k_F ist der Wellenvektor an der Fermikante) zu berechnen und die Summe aller ΔE_k zu bilden.

Dazu geht man, wie bei isolierenden Flüssigkeiten (Kap. 7.1.2) von der Annahme aus, daß sich das Ionenpotential $U(r)$ in eine Summe von Paarpotentialen zerlegen läßt. Dann kann man die Matrixelemente faktorisieren, d.h. in den Strukturfaktor $S(q)$ und den Formfaktor

$\langle k+q|u(r)|k \rangle$ zerlegen: $\langle k+q|U(r)|k \rangle = S(q)\langle k+q|u(r)|k \rangle$.

Im folgenden wird, in Beschränkung der allgemeinen Theorie, angenommen, daß $u(r)$ ein lokales Potential ist. Dann kann man die rechte Seite vereinfachen zu $S(q) \cdot u(q)$. Der Formfaktor ist dann eine einfache Funktion von q , nämlich die Fouriertransformierte des Paarpotentials.

Dieses Potential ist das effektive Potential der nackten Ionen. Die Abschirmung durch die Elektronen wird durch eine q - abhängige Dielektrizitätskonstante $\epsilon(q)$ beschrieben, deren Berechnung auf einer selbstkonsistenten Behandlung der Elektronendichteverteilung im effektiven Ionenfeld beruht. Üblicherweise wird die explizite Dichteabhängigkeit des Potentials durch die Dichteabhängigkeit von $\epsilon(q)$ beschrieben, während das Potential der nackten Ionen dichteunabhängig ist. Das abgeschirmte Potential ergibt sich dann einfach durch Division des Potentials der nackten Ionen durch $\epsilon(q)$: $u(q,n) = u(q)/\epsilon(q)$ (L 12).

Die Summierung über die besetzten Elektronenzustände wird durch eine Integration im k - Raum ersetzt. Ebenso wird im Flüssigen die Summe über das quasikontinuierliche Spektrum der möglichen q - Werte durch eine Integration ersetzt.

Insgesamt wird die innere Energie des Metalls, zusätzlich zur kinetischen Energie der Ionen, die in 7.1.3 mitbehandelt wurde, in vier additiven Termen zusammengefaßt:

$$U = E_{eg} + E_m + E_{bs} + E_o \quad (11)$$

$$E_{eg} = (2,21/r_s^2 - 0,916/r_s - (0,115 - 0,031 \ln r_s)) z \quad (12)$$

$$= E_{\text{kinetisch}} + E_{\text{Austausch}} + E_{\text{Korrelation}}$$

r_s = Radiusparameter, Definition s. Abb.16

Alle benennungslosen Zahlen sind als atomare Einheiten zu verstehen mit der Definition $2m = e^2/\hbar^2 = 1$

Die Elektronengasenergie E_{eg} entspricht dem Term 0-ter Ordnung der Störungsrechnung, der um die beiden üblichen Terme der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ergänzt wurde. Die angegebene Näherungsformel für die Korrelationsenergie geht auf Nozières und Pines zurück (L 60).

$$E_m = 2z^2/\pi \int_0^\infty (S(q) - 1) dq \quad (13)$$

Die "Madelungenergie" E_m beschreibt die Coulomb'sche Wechselwirkung der Ionen vor einem homogenen Hintergrund negativer Ladung, der der mittleren Elektronendichte entspricht (dies ist der Term nullter Ordnung von $\epsilon(q)$). Der langwellige Grenzfall $q \rightarrow 0$ wird getrennt behandelt.

$$E_{bs} = 2z^2/\pi \int_0^\infty \cos^2 q r_c (1/\epsilon(q) - 1) dq \quad (14)$$

Die "bandstrukturenergie" E_{bs} entspricht der zweiten Ordnung der gestörten Elektronenenergie. Als Modellpotential der nackten Ionen wurde das Ascroft'sche "empty core"-Potential (L 61) eingesetzt:

$$u(q) = - \frac{8\pi z}{q^2} \cos q r_c \quad (15)$$

Dieses Potential ist die Fouriertransformierte eines Potentials der Form:

$$u(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r < r_c \\ - \frac{2z}{r} & \text{für } r > r_c \end{cases}$$

d.h. eines Coulomb Potentials, das innerhalb der durch den "core- Durchmesser" r_c definierten Kugel verschwindet.

Für $\epsilon(q)$ wird die für Korrelations- und Austausch effekte modifizierte Form der Linhardt- Funktion verwendet, wie sie in L 13,62 angegeben und begründet wird:

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{\lambda^2}{y^2} \frac{f(y)}{1 - \lambda^2 f(y)/(2y^2 + g)}$$

$$f(y) = \frac{1}{2} + \frac{1}{4y} (1 - y^2) \ln \left| \frac{1+y}{1-y} \right| \quad (16)$$

$$g = \frac{1}{1 + 0,153 \lambda^2} \quad \lambda^2 = 1/\pi k_F \quad y = q/2k_F$$

$$E_0 = \frac{\alpha}{4/3 \pi r_s^3}$$

Die Fourierkomponenten nullter Ordnung von E_m und E_{bs} sind unendlich und müssen deshalb getrennt behandelt und gegen die in E_{eg} nicht eingeschlossene Fourierkomponente nullter Ordnung der Elektron- Elektron- Wechselwirkung aufgerechnet werden (L 13,58). Ihre Summe ist:

$$E_0 = n \cdot z \lim_{q \rightarrow 0} (8\pi z/q^2 + u(q))$$

Setzt man das Ashcroft'sche Potential für $u(q)$ ein und entwickelt den Cosinus in eine Reihe, so erhält man mit $z=1$ für den Grenzwert: $E_0 = n \cdot 4\pi r_c^2 = n\alpha$ mit $\alpha = 4\pi r_c^2$, d.h. r_c und der Proportionalitätsfaktor α in E_0 sind eindeutig korreliert. Dies setzt jedoch voraus, daß durch (15) auch die Fourierkomponente nullter Ordnung des Potentials richtig wiedergegeben wird. Da man davon im allgemeinen nicht ausgehen kann (L 58), wird α als freier Parameter in geeigneter Weise angepaßt.

Mit den angegebenen Formeln kann man die innere Energie flüssiger Metalle in Abhängigkeit von r_s (d.h. von der

Dichte) durch numerische Integration berechnen, wenn man die Parameter r_c und α festgelegt hat und der Strukturfaktor über einen hinreichend weiten q - Bereich bekannt ist. Da nirgends eine explizite Temperaturabhängigkeit enthalten ist, ist auch U und damit p_i in Übereinstimmung mit (7) unabhängig von T .

Für $S(q)$ wurde die erwähnte Strukturformmessung (L 53) in der Form verwendet, daß die aus dieser Messung abgeleitete Dichte- (und/ oder Temperatur-) abhängigkeit des Durchmessers harter Kugeln d_{hs} , die in Abb.16 wiedergegeben ist, benutzt wurde, um den Strukturfaktor zu berechnen. Diese Parametrisierung der gemessenen Struktur war nötig, weil Messungen nur bis $q = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ vorliegen, während die Integrationen in (13) und (14) bis $q = 7,5 \text{ \AA}^{-1}$ erstreckt wurden, um den Fehler durch den Abbruch der Integration klein zu halten. Der experimentell bestimmte Strukturfaktor von Rb wurde also in der Genauigkeit benutzt, wie sie durch die harte Kugel- Beschreibung einschließlich der Extrapolation zu großen q erreicht wird. Abb.18 zeigt als Beispiel im Vergleich den gemessenen und den berechneten Strukturfaktor $S(q)$ bei 600 K und $\rho = 1,36 \text{ g/cm}^3$.

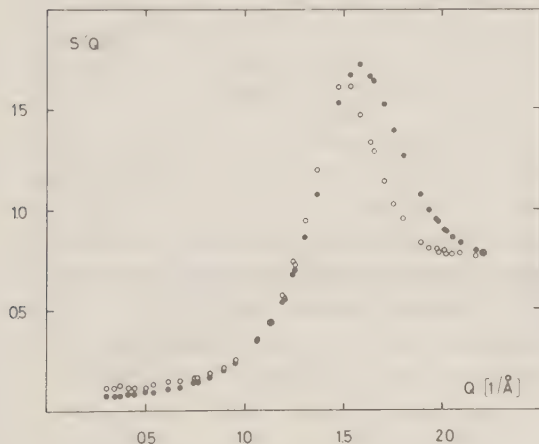


Abb.18:
Typisches Beispiel
der Genauigkeit
der Wiedergabe des
gemessenen Struk-
turfaktors (○)
durch das Modell
harter Kugeln (●)
bei Anpassung von
 d_{hs} (aus L 53).

Der Potentialparameter wurde zu $r_c = 2,26 a_H$ gewählt. Mit diesem Wert für den "core- Radius" läßt sich die elektrische Leitfähigkeit des Rubidiums recht gut beschreiben (L 53).

Damit sind alle zur Berechnung der inneren Energie notwendigen Größen außer dem Faktor α festgelegt, der als einziger Parameter der Rechnung frei wählbar bleibt.

Um aus der inneren Energie den Binnendruck zu erhalten, muß nach dem Volumen abgeleitet werden. Dies ist für die strukturunabhängigen Terme E_{eg} und E_0 mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{d}{dV} = \frac{1}{4\pi r_s^2} \frac{d}{dr_s}$$

sofort möglich.

E_m und E_{bs} sind dagegen von der Struktur abhängig. E_{bs} enthält außerdem $\epsilon(q)$, das über k_F von der Dichte abhängt (in atomaren Einheiten gilt für Rb: $k_F = 1,919/r_s$). Diese beiden Beiträge werden zur Ermittlung von p_{bs} und p_m numerisch differenziert, indem für zwei von der gewünschten mittleren Dichte geringfügig nach oben und nach unten abweichende Dichte- (bzw. r_s -) werte die Integrale gelöst und dann der Differenzenquotient gebildet wird:

$$p = - \frac{E^1 - E^2}{\frac{4}{3}\pi (r_{s,1}^3 - r_{s,2}^3)}$$

Die Variation von r_s beträgt $\pm 0,1 a_H$ (entsprechend $0,05 \text{ g/cm}^3$).

Zur Durchführung der Differentiation muß eine Annahme über die Volumenabhängigkeit der Struktur bei konstanter Temperatur $(\frac{\partial S(q)}{\partial V})_T$ gemacht werden, da $(\frac{\partial S(q)}{\partial V})_T$ aus dem Strukturexperiment wegen des zu kleinen Druckbereichs nicht zu erhalten ist. Im Rahmen des Modells

harter Kugeln, das, wie erwähnt, zur Beschreibung der gemessenen Struktur verwendet wurde, erscheint die Annahme plausibel, daß die in Abb.16 dargestellte Verkleinerung von d_{hs} um ca. 10% bei Temperaturerhöhung um einen Faktor 5 und gleichzeitiger Volumenvergrößerung um einen Faktor 1,4 hauptsächlich von der Änderung der kinetischen Energie der Ionen, also von der Temperaturerhöhung verursacht wird und nur in sehr geringem Maße von der Änderung des zwischenatomaren Abstandes.

Deswegen wurde zur Berechnung von p_m und p_{bs} angenommen, daß $\left(\frac{\partial A_{hs}}{\partial V}\right)_T$ in dem kleinen Dichteintervall, das zur Berechnung der Differenzenquotienten benutzt wurde, verschwindet. Folglich wurde zur Berechnung von E^1 und E^2 der gleiche Wert von d_{hs} (aus Abb.16) verwendet. η^1 und η^2 wurden nach $\eta = \pi/6 \cdot n \cdot d_{hs}^3$ (vgl. Kap. 7.1.3) ermittelt und damit $S^1(q)$ und $S^2(q)$ gemäß der in L 52 angegebenen Formel berechnet.

Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abb.19 dargestellt. Die berechneten Drucke sind gegen die Dichte aufgetragen. Negative Beiträge sind als durchgezogene Linien, positive gestrichelt dargestellt. Mit p_{exp} ist die experimentell gefundene Abhängigkeit $p_i = a/V - k$ gekennzeichnet (p_i ist ein negativer Druck, (3)). p_{theo} bezeichnet im wesentlichen die Summe der der Gleichung (11) entsprechenden Druckterme:

$$p_{theo} = p_0 + p_{eg} + p_m + p_{bs} + p_{th}$$

Dabei ist p_{th} eine zusätzliche Korrektur für die Abweichung der Energieverteilung des Elektronengases bei endlicher Temperatur von der Verteilung bei 0 K. Sie wurde in der in L 55 angegebenen Weise aus der spezifischen Wärme der freien Elektronen berechnet.

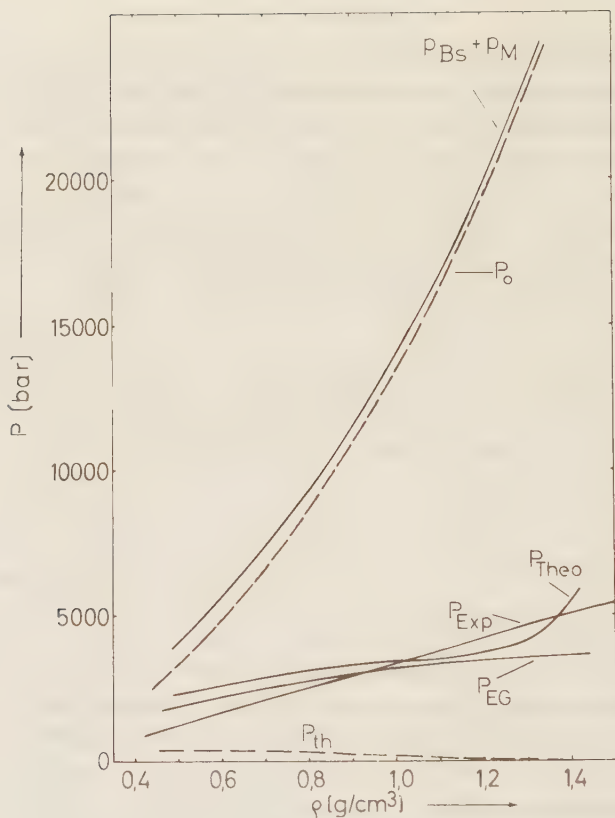


Abb.19 Beiträge des Binnendrucks p_i nach der im Text beschriebenen Pseudopotentialrechnung im Vergleich zu dem experimentell gefundenen Zusammenhang nach (7).

Der experimentell gefundene Verlauf wird mit $\alpha = 83,98$ im Bereich hoher Dichten am besten wiedergegeben. Dieser Wert unterscheidet sich nur um 5% von dem α -Wert, mit dem nach L63 unter Annahme des gleichen Potentials die Schmelzdruckkurve recht genau beschrieben werden kann ($\alpha = 88,82$).

Die Übereinstimmung zwischen p_{theo} und p_{exp} ist recht befriedigend. Dabei ist weniger die betragsmäßige Übereinstimmung zu beachten, die durch Wahl des Parameters α weitgehend beeinflusst werden kann, als vielmehr die qualitativ richtige Dichteabhängigkeit des berechneten Binnendrucks. Dies ist insbesondere insofern bemerkenswert, als p_{theo} als Summe sehr großer positiver und negativer Glieder erhalten wurde, die sich weitgehend gegeneinander aufheben. Wenn dennoch die Summe dieser großen Beiträge den experimentellen Verlauf recht gut wiedergibt, muß die Berechnung der einzelnen Beiträge relativ genau sein.

Besonders die praktisch gleiche Dichteabhängigkeit von $p_{\text{bs}} + p_{\text{m}}$ (negativ) und p_0 (positiv) fällt auf. Würde das große, quadratisch von der Dichte abhängende p_0 nicht durch die aus den Integralen (13) und (14) berechneten Beiträge p_{m} und p_{bs} praktisch vollständig aufgehoben, könnte die niedrige Potenz der Volumenabhängigkeit von p_{exp} im Rahmen dieser Rechnung nicht beschrieben werden. Dabei spielt natürlich die Wahl des Parameters α eine gewisse Rolle, die quadratische Dichteabhängigkeit von p_0 wird dadurch jedoch nicht beeinflusst. Die Tatsache, daß auch $p_{\text{m}} + p_{\text{bs}}$, bei Verwendung der gemessenen Struktur (im beschriebenen Sinne) und des zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit am Schmelzpunkt erfolgreichen Potentials, die gleiche quadratische Dichteabhängigkeit zeigen, ist somit die Grundlage der guten Übereinstimmung von p_{theo} und p_{exp} .

Zusammenfassend kann man sagen, daß die gefundene Dichteabhängigkeit des Binnendrucks im Rahmen der Pseudopotentialtheorie mit nur einem frei angepaßten Parameter recht gut beschrieben werden kann, wobei

dieser Parameter α nahezu den gleichen Wert annimmt, wie bei der Beschreibung der Schmelzdruckkurve (L 63). Dies ist ein weiterer Hinweis auf die gute Verwendbarkeit der beschriebenen Verfahren und des Ashcroft'schen Modellpotentials zur Beschreibung der zwischenatomaren Wechselwirkung in Metallen. Aus Abb.19 ist zu ersenen, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für $\rho < 0,9 \text{ g/cm}^3$ deutlich schlechter wird. Eine daraus abgeleitete Vermutung über die Grenze des Gültigkeitsbereichs der Pseudopotentialrechnung würde aber wohl eine Überinterpretation der erhaltenen Ergebnisse darstellen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit und der, auch numerisch begrenzten, Genauigkeit der Rechnung läßt sich am ehesten der Schluß ziehen, daß eine drastische Änderung der Wechselwirkung der Atome im Dichtebereich dieser Messungen nicht zu verzeichnen ist.

7.2 Elektrische Leitfähigkeit

Durch die simultane Messung von Leitfähigkeit und Dichte an einer Probe ist die in Abb.20 dargestellte Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit frei von Fehlern der Temperatur- und Druckmessung. Bei dieser Darstellung wurde der Übersichtlichkeit halber auf die Wiedergabe der 131 Meßpunkte verzichtet. Dies ist vor allem deshalb nötig, weil Meßpunkte von verschiedenen Temperaturen sich in weiten Bereichen überlappen (s. Klammern) und oberhalb 1200°C praktisch zu einer Kurve zusammenfallen. Sie könnten bei der Größe der hier möglichen Darstellung nicht unterschieden werden, man kann sich aber an Hand der Meßpunkte aus Tabelle 1 leicht von dem angegebenen Sachverhalt überzeugen.

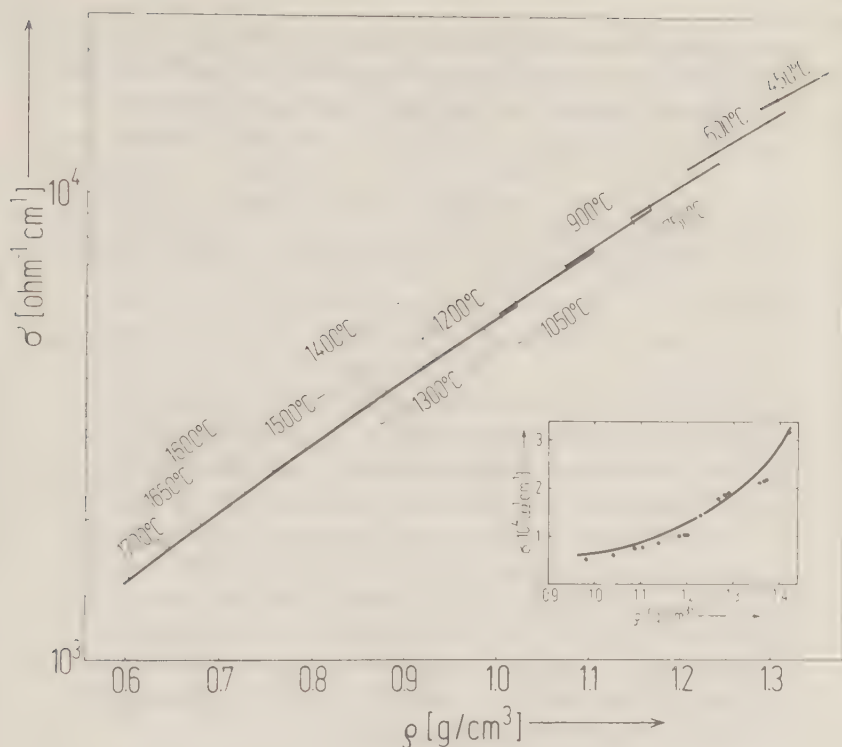


Abb.20 Dichteabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Rb. Im inneren Rahmen wird die nach dem Ziman- Modell berechnete Leitfähigkeit mit der experimentell gefundenen verglichen.

Damit wird die auffälligste Aussage der in Abb.20 gezeigten Dichteabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Rubidiums deutlich: Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von Rb bei konstanter Dichte $\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_\rho$ ist für $\rho < 1,2 \text{ g/cm}^3$ sehr klein und wird für $\rho < 1,0 \text{ g/cm}^3$ im Rahmen der Meßgenauigkeit (die wegen der simultanen Messung sehr hoch ist) zu Null. Für $\rho = 1,2 - 1,4 \text{ g/cm}^3$ beträgt er ca. $-4 \dots -8 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Zur quantitativen Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit hat sich das Ziman- Modell (L 59,64) sehr gut bewährt. Danach ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen gegeben durch:

$$\frac{1}{L} \propto \int_0^{k_F} \frac{|u(q)|^2}{\epsilon(q)^2} S(q) q^3 dq \quad (17)$$

Die Leitfähigkeit erhält man dann wie für freie Elektronen aus:

$$\sigma = \frac{k_F^2 e^2}{3\pi^2 \hbar} \cdot L \quad (18)$$

Diese Formeln wurden von den Autoren des schon mehrfach zitierten Strukturexperiments (L 53) benutzt, um unter Verwendung eines Ashcroft'schen Potentials (vgl. Kap. 7.1.4) und ihres gemessenen Strukturfaktors die Leitfähigkeit zu berechnen. Dabei ist im Gegensatz zu den Energieberechnungen in Kap. 7.1.4 keine Extrapolation zu großen q - Werten nötig, weil die Integrationsgrenze in (17) im Meßbereich der Strukturfaktormessung liegt. Es konnte deshalb der gemessene Strukturfaktor ohne den "Umweg" über die Beschreibung mit harten Kugeln verwendet werden.

Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abb.20 im inneren Rahmen im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit wiedergegeben. Die Übereinstimmung ist im gesamten Bereich der Strukturmessung ausgezeichnet. Die Rb- Leitfähigkeit läßt sich also für $\rho > 1,0 \text{ g/cm}^3$ gut mit dem Ziman- Modell beschreiben.

Aus der Abb.20 läßt sich in Verbindung mit (17) ein interessanter Schluß auf die Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktors ziehen: $u(q)$ und $\epsilon(q)$ sind unabhängig von T . Soweit also (17) unter Verwendung von

(15) und (16) für diese beiden Größen die Leitfähigkeit richtig beschreibt, ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei konstanter Dichte nur durch die entsprechende Abhängigkeit des Strukturfaktors zu erklären. Demzufolge ist der Strukturfaktor des Rubidiums (wenigstens im Integrationsbereich von (17), also für kleine q) für $\rho < 1,0 \text{ g/cm}^3$ ebenso wie die Leitfähigkeit unabhängig von T bei konstantem ρ .

In Verbindung mit der Annahme, daß bei der Beschreibung des Strukturfaktors durch harte Kugeln die Temperaturabhängigkeit sich in der Änderung von d_{hs} niederschlägt, während gleichzeitig $(\frac{\partial d_{hs}}{\partial V})_T \approx 0$ ist (vgl. Kap. 7.1.4), wird durch diese Beobachtung die Extrapolation von d_{hs} in Abb. 16 zu kleinen Dichten bestätigt: Für $\rho < 1,0 \text{ g/cm}^3$ wird d_{hs} nahezu konstant, weil die Leitfähigkeit temperaturunabhängig wird.

Vielfach ist es interessant, die Leitfähigkeit nach (18) in mittlere freie Weglängen umzurechnen. Abb. 21 zeigt die so gewonnene Dichteabhängigkeit von L . Ebenfalls eingezeichnet ist der mittlere zwischenatomare Abstand $n^{-1/3}$. Der Kreuzungspunkt beider Kurven liegt bei $\rho = 0,6 \text{ g/cm}^3$ ($\zeta \approx 1300 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Hier wird also die mittlere freie Weglänge der Valenzelektronen

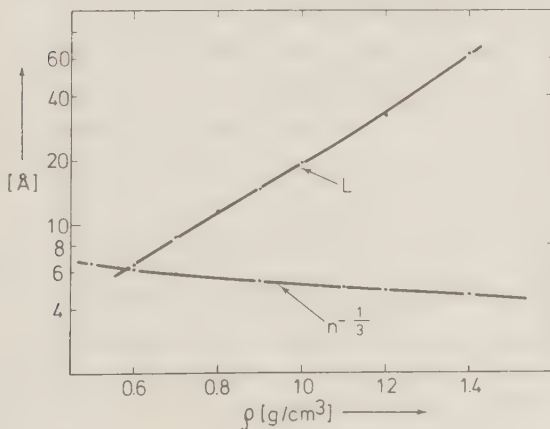


Abb. 21

ungefähr gleich dem mittleren zwischenatomaren Abstand. Sie sind dann sicher nicht mehr als fast freie Elektronen zu behandeln, wie dies bei den Berechnungen der letzten beiden Kapitel vorausgesetzt wurde.

In diesem Leitfähigkeitsbereich wurde für Cäsium eine Umkehrung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit berichtet (L 19), die auch, wenngleich nicht in dem zunächst angenommenen drastischen Ausmaß, durch die mit der Apparatur dieser Arbeit gewonnenen ersten Ergebnisse an Cs (L 27) bestätigt wurde. Im Meßbereich dieser Arbeit wurden solche, den Metall- Nichtmetall-Übergang anzeigende drastische Veränderungen weder bei der Leitfähigkeit noch bei den thermodynamischen Daten (Kap.7.1) beobachtet, jedoch deuten die ebenfalls in L 27 berichteten neuesten Messungen an Rb auch hier für $\rho < 0,65 \text{ g/cm}^3$ auf eine Umkehr des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit hin.

Weitere Aufschlüsse werden sich aus einer Ausdehnung der Strukturexperimente in den Bereich höherer Temperaturen und niedrigerer Dichten ergeben, wenn man sie mit der vorliegenden und künftigen Leitfähigkeitsmessungen vergleicht. Solche Strukturfaktormessungen sind, auch in einem ausgedehnten Druckbereich, neuerdings möglich (L 65).

LITERATURVERZEICHNIS

- L 1 J.S.Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures,
Butterworth, London 1969
- L 2 P.A. Egelstaff, An Introduction to the Liquid
State, Academic Press, London and New York 1967
- L 3 S.K. Mitra, P. Hutchinson, P. Schofield,
Phil. Mag., 34, 1087 (1976)
- L 4 F. Hensel, E.U. Franck, Ber. Bunsenges. f. phys.
Chemie, 70, 1154 (1966)
- L 5 D.R. Postill, R.G. Ross, N.E. Cusack, Adv. Phys. 16,
493 (1967)
- L 6 I.K. Kikoin, A.P. Senchenkov, Order of Lenin
Institute of Atomic Energie, Moscow 1967
- L 7 Yu.S. Korshunov, S.P. Vetchinin, A.P. Senchenkov,
E.I. Asinovskii, Teplofiz. Vys. Temperatur, 13,
517 (1975)
- L 8 F. Hensel, Angew. Chemie 86, 459 (1974)
- L 9 N.F. Mott, Metal- Insulator Transitions, Taylor
and Francis, London 1974
- L 10 W. Freyland, H.P. Pfeifer, F. Hensel, Proc.
5th. Int. Conf. Amorphous and Liquid Semicon-
ductors, Taylor and Francis (1974)
- L 11 J.A. Pryde, The Liquid State, Hutchinson University
Library, London 1969
- L 12 W.A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory
of Metals, W.A. Benjamin, New York 1966
- L 13 D.Stroud, N.W. Ashcroft, Phys. Rev. B, 5, 371 (1972)
- L 14 H.D. Jones, Phys. Rev. A, 8, 3215 (1973)
- L 15 M. Hasegawa, M. Watabe, J. Phys. Soc. Japan,
32 , 14 (1972)

- L 16 H. Renkert, F. Hensel, E.U. Franck, Ber. Bunsenges. f. phys. Chemie, 75, 507 (1971)
- L 17 W.F. Freyland, F. Hensel, Ber. Bunsenges. phys. Chemie, 76, 16 und 347 (1972)
- L 18 W.F. Freyland, Dissertation, Karlsruhe 1972
- L 19 H.P. Pfeifer, Diplomarbeit, Karlsruhe 1973
- L 20 I.G. Dillon, P.A. Nelson, B.S. Swanson, J. Chem. Phys., 44, 4229 (1966)
- L 21 S.I. Cohen, Nucl. Sci. Engng., 2, 530 (1957) und Report Nr. CF-54-8-10 (Del.) Oak Ridge National Laboratory (1954)
- L 22 D.R. Postill, R.G. Ross, N.E. Cusack, Phil. Mag., 18, 519 (1968)
- L 23 D.L. Cochran, Proc. 1962 Heat Transfer Technology Meeting, Rep. Nr. BNL 756 (C35), Brookhaven 1962
- L 24 P.Y. Achener, Aerojet General Nucleonics, Report Nr. AGN 8090
- L 25 J.D. Buckley, J. American Ceramic Society, Ceramic Bulletin, 48, 711 (1969)
- L 26 Dechema- Werkstoff- Tabelle, Kalium und Kalium-Natriumlegierungen, lfd. Blatt- Nr. DWT 763 (1958)
- L 27 G. Franz, Diplomarbeit, Marburg/ Lahn 1977
- L 28 R. Fischer, private Mitteilung
- L 29 P.Y. Achener, Aerojet General Nucleonics, Report Nr. AGN 8195, Vol.1 (1968)
- L 30 L. Hackspill, Annales de Chimie et de Physique, Ser.8, 28, 613 (1913)
- L 31 C. Anrade, Proc. Roy. Soc. London, Ser.A, 211, 12 (1952)
- L 32 E.E. Shpil'rain, K.A. Yakimovich, High Temperature, 5, 211 (1967)

- L 33 E.E. Shpil'rain, Yu.A. Soldatenko, K.A. Yakimovich, V.A. Fomin, V.A. Sarchenko, A.M. Belova, D.N. Kagan, I.F. Krainova, High Temperature, 3, 870 (1966)
- L 34 K.A. Yakimovich, S.Ya. Saars, High Temperature, 5, 479 (1967)
- L 35 P.N. Flagella, General Electric, Nucl. Technology Department, Report Nr. GEMP- 497 (1967)
- L 36 V.S. Bhise, C.F. Bonilla, Proc. Sixth Symp. Thermophys. Prop., Atlanta 1973, 362
- L 37 E.E. Shpil'rain, E.V. Nikanorov, Teplofiz. Vys. Temperatur, 9, 434 (1971)
- L 38 F. Tepper, J. Zelenak, F. Roelich, V. May, MSA Research Corp. Rep. AFML- TR- 65- 99 (1965); wie berichtet in J.P. Stone et al., J. Chem. Eng. Data, 12, 362 (1967)
- L 39 J.W. Chung, Ch.F. Bonilla, Proc. Sixth Symp. Thermophysical Prop., Atlanta 1973, 397
- L 40 S.M. Kapelner, Pratt and Witney Aircraft, Report Nr. PWAC 376, Middletown, Conn. (1962)
- L 41 F. Tepper et al., Air Force Material Lab., AFSC, WPAB, Ohio, Report Nr. ML- TDR- 64- 42 (1964) (nicht allgemein zugänglich, zitiert nach L 29)
- L 42 V.H.C. Crisp, N.E. Cusack, P.W. Kendall, J. Phys. C, Metal Phys. Suppl., 1, S 102 (1970)
- L 43 Landolt- Börnstein, Bd.II, Teil 1, Springer, Berlin- Heidelberg- New York 1971
- L 44 K.E. Bett, K.E. Weale, D.M. Newitt, Brit. J. of Appl. Phys., 5, 243 (1954)
- L 45 J. Jarzinski, J.R. Smirnow, C.M. Davis jr., Phys. Rev., 178, 288 (1969)

- L 46 P.W. Bridgman, Proc. Am. Acad. of Arts and Sci., 60, 385 (1925)
- L 47 Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenburg, München- Wien 1973
- L 48 J.K. Percus, G.J. Yevick, Phys. Rev., 110, 1 (1958)
- L 49 A.A. Broyles, S.U. Chung, H.L. Sahlin, J. Chem. Phys., 37, 2462 (1962)
- L 50 M.S. Wertheim, Phys. Rev. Letters, 10, 321 (1963)
- L 51 E. Tniele, J. Chem. Phys., 39, 474 (1963)
- L 52 N.W. Ashcroft, J. Lekner, Phys. Rev., 145, 83 (1966)
- L 53 R. Block, J.B. Suck, W. Gläser, W. Freyland, F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 80, 718 (1976) und Liquid Metals 1976, herausgegeben von R. Evans und D.A. Greenwood, The Institute of Physics, Bristol and London, p. 126
- L 54 R.G. Ross, Phil. Mag. 22, 573 (1970)
- L 55 M. Silbert, I.H. Umar, M. Watabe, W.H. Young, J. Phys. F, 5, 1262 (1975)
- L 56 M. Watabe, W.H. Young, J. Phys. F, 4, L 29 (1974)
- L 57 W.H. Young, Liquid Metals 1976, s. L 53, p.1
- L 58 N.W. Ashcroft, D.C. Langreth, Phys. Rev., 155, 682 (1967)
- L 59 T.E. Faber, Introduction to the Theorie of Liquid Metals, Cambridge University Press 1972
- L 60 D. Pines, P. Nozieres, The Theorie of Quantum Liquids, W.A. Benjamin, New York 1966, Vol. 1
- L 61 N.W. Ashcroft, Phys. Letters, 23, 48 (1966)
- L 62 N.W. Ashcroft, D.C. Langreth, Phys. Rev., 159, 500 (1969)

L 63 M. Silbert, Liquid Metals 1976, s. L 53; p. 72

L 64 J.M. Ziman, Phil. Mag., 6, 1013 (1961)

L 65 W. Freyland, private Mitteilung

VERZEICHNIS DER LIEFERFIRMEN

- H 1 Carborundum Comp., Latrobe, USA; Type: Grade HP
- H 2 Climax Molybdenum Comp., Detroit, USA
- H 3 Metallwerke Plansee, Reutte/ Tirol, Österreich
- H 4 Elektroschmelzwerke Kempten, München
- H 5 Ges. für Eurotherm- Regler m.b.H., Düsseldorf
- H 6 Honeywell GmbH, Frankfurt/ Main
- H 7 Metallschlauch- Fabrik Pforzheim, Pforzheim
- H 8 High Pressure Equipment, Inc., Erie/ Pennsylvania, USA
- H 9 Nova Swiss, Effretikon, Schweiz
- H 10 Thyssen Edelstahl Werke, Stuttgart
- H 11 Heise Bourdon Tube Comp., Newton/ Connecticut, USA
- H 12 Spindler und Hoyer, Göttingen
- H 13 Ithaco Inc., Ithaca/ New York, USA
- H 14 Messer Griesheim GmbH, Frankfurt
- H 15 Cerac Pure Inc. Menomonee Falls, Wis. 53,051, USA

Herrn Prof. Dr. F. Hensel danke ich für die Themenstellung und für seine ständige Bereitschaft, bei allen auftauchenden Problemen durch Rat und Diskussion zu helfen.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dr. W. Freyland und Herrn Dr. R. Schmutzler danke ich herzlich für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und Anregungen.

Mein besonderer Dank gilt auch allen Mitarbeitern der Werkstätten, insbesondere Herrn H. Schüssler, Herrn H. Schott und Herrn A. Steiner für die sorgfältige Anfertigung der Apparaturteile und viele praktische Ratschläge.

Herrn cand. chem. U. Zenneck danke ich für seine Hilfe bei der Fertigstellung und Eichung der induktiven Höhenstandsanzeige.

Schließlich danke ich allen Angehörigen des Fachbereiches, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit geholfen haben, sehr herzlich.

Lebenslauf

Hans- Peter Pfeifer, geboren am 16.1.1947 in Bad Dürkheim/Pfalz, seit 1972 verheiratet mit Sabine Guseck.

Ausbildungsgang:

Volksschule 1953 - 1957 in Wuppertal
Gymnasium 1957 - 1961 in Wuppertal
1961 - 1966 in Aschaffenburg, Abitur 19.7.1966
Bundeswehr 1966 - 1968 Ausbildung zum Reserveoffizier
Studium Okt. 1968 Beginn des Physikstudiums an
der Technischen Hochschule
Karlsruhe
Okt. 1970 Diplom- Vorprüfung
Nov. 1971 Diplomarbeit bei Prof. Dr. F.
- Mai 1973 Hensel am Institut für Physika-
lische Chemie der TH Karlsruhe:
"Volumen- und Temperaturabhän-
gigkeit der elektrischen Leit-
fähigkeit und absoluten Thermo-
kraft von fluidem Cäsium im Ge-
biet des Metall- Nichtmetall-
übergangs".
16.6.1973 Diplom- Hauptprüfung
August 1973 Beginn der Doktorarbeit am
Fachbereich Physikalische Chemie
der Universität Marburg.

